

CS511045

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2003年 4月28日

出願番号

Application Number:

特願2003-123678

[ST.10/C]:

[JP2003-123678]

出願人

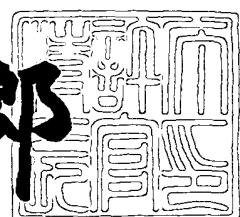
Applicant(s):

チッソ株式会社

2003年 6月 2日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3041757

【書類名】 特許願
【整理番号】 780023
【提出日】 平成15年 4月28日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C08G 77/392
C08G 77/06
C08G 77/442

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市金沢区大川5-1 チッソ株式会社 横浜研究所内

【氏名】 吉田 一浩

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市金沢区大川5-1 チッソ株式会社 横浜研究所内

【氏名】 伊藤 賢哉

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市金沢区大川5-1 チッソ株式会社 横浜研究所内

【氏名】 及川 尚夫

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市金沢区大川5-1 チッソ株式会社 横浜研究所内

【氏名】 山廣 幹夫

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市金沢区大川5-1 チッソ株式会社 横浜研究所内

【氏名】 森本 芳孝

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市金沢区大川5-1 チッソ株式会社 横

浜研究所内

【氏名】 大熊 康之

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市金沢区大川5-1 チッソ株式会社 横
浜研究所内

【氏名】 渡辺 健一

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市金沢区大川5-1 チッソ株式会社 横
浜研究所内

【氏名】 大竹 伸昌

【特許出願人】

【識別番号】 000002071

【氏名又は名称】 チッソ株式会社

【代表者】 後藤 舜吉

【電話番号】 03-3534-9826

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2002-268716

【出願日】 平成14年 9月13日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 012276

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

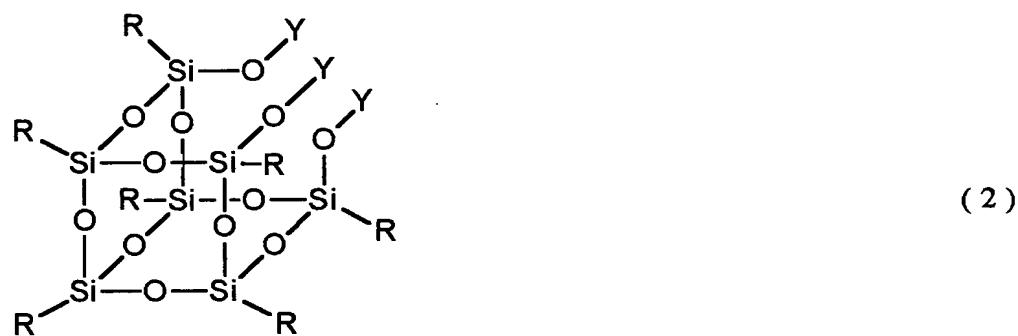
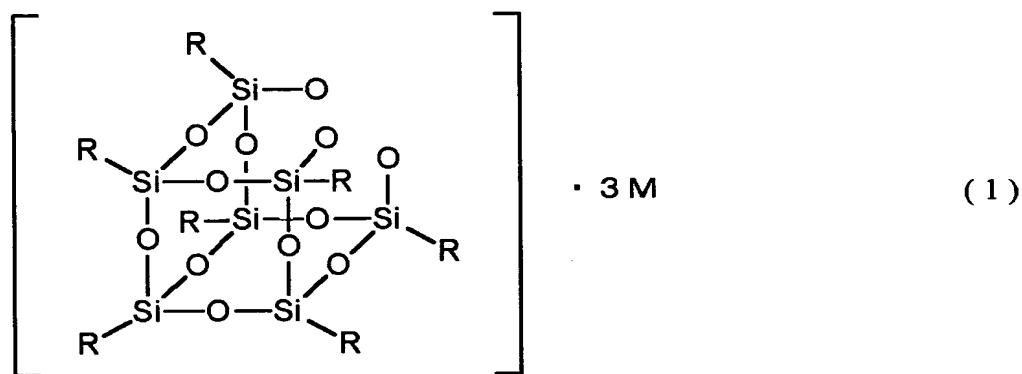
【ブルーフの要否】 要

【書類名】明細書

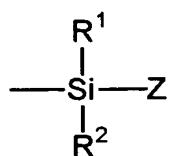
【発明の名称】 官能基を有するシリセスキオキサン誘導体の製造方法およびシリセスキオキサン誘導体

【特許請求の範囲】

【請求項 1】式（1）で示されるケイ素化合物を用いることを特徴とする、
式（2）で示されるシリセスキオキサン誘導体の製造方法。



式（1）において、Rのそれぞれは水素、炭素数1～4のアルキルの群、置換もしくは非置換のアリールの群および置換もしくは非置換のアリールアルキルの群から独立して選択される基であり、Mは1価のアルカリ金属原子である；式（2）において、Rは式（1）におけるRと同じ意味を有し、Yのそれぞれは式（3）で示される基の群および水素から独立して選択される基である；そして、Yの少なくとも一つは、式（3）で示される基の群から選択される基である。



(3)

式(3)において、R¹およびR²はそれぞれ独立して、式(1)におけるRと同様に定義される基であり、Zは官能基または官能基を有する基である；但し、Zの選択範囲にはジチオカルバメート基を有する基、ハロゲン化アルキルフェニルを有する基およびα-ハロエステル基を有する基は含まれない。

ここに、炭素数1～45のアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の-CH₂-は-O-、-CH=CH-、シクロアルキレンまたはシクロアルケニレンで置き換えられてもよい；置換もしくは非置換のアリールアルキルにおけるアルキレンにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の-CH₂-は-O-、-CH=CH-、またはシクロアルキレンで置き換えられてもよい。

【請求項2】式(1)におけるRのそれが、炭素数1～30のアルキルの群および水素から独立して選択される基である、請求項1に記載の製造方法。

ここに、炭素数1～30のアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の-CH₂-は-O-、-CH=CH-、シクロアルキレンまたはシクロアルケニレンで置き換えられてもよい。

【請求項3】式(1)におけるRのそれが、ベンゼン環の任意の水素がハロゲンまたは炭素数1～10のアルキルで置き換えられてもよいフェニルの群およびナフチルから独立して選択される基である、請求項1に記載の製造方法。

ここに、フェニルの置換基である炭素数1～10のアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の-CH₂-は-O-、-CH=CH-またはフェニレンで置き換えられてもよい。

【請求項4】式(1)におけるRのそれが、ベンゼン環の任意の水素がハロゲンまたは炭素数1～10のアルキルで置き換えられてもよいフェニルアルキルの群から独立して選択される基である、請求項1に記載の製造方法。

ここに、ベンゼン環の置換基である炭素数1～10のアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の-CH₂-は-O-、-CH=CH-

H-、シクロアルキレンまたはフェニレンで置き換えられてもよい；そして、フェニルアルキルのアルキレンにおいて、その炭素数は1～12であり、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CH=CH-$ またはシクロアルキレンで置き換えられてもよい。

【請求項5】式(1)におけるRのそれぞれが、炭素数1～10のアルキルの群、任意の水素がハロゲン、メチル、またはメトキシで置き換えられてもよいフェニルの群、ベンゼン環の任意の水素がフッ素、炭素数1～4のアルキル、エテニルまたはメトキシで置き換えられてもよいフェニルアルキルの群およびナフチルから独立して選択される基である、請求項1に記載の製造方法。

ここに、炭素数1～10のアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ またはシクロアルキレンで置き換えられてもよい；フェニルアルキルのアルキレンにおいて、その炭素数は1～8であり、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CH=CH-$ またはシクロアルキレンで置き換えられてよい。

【請求項6】式(1)におけるRのすべてが、炭素数1～10のアルキルの群から選択される同一の基である、請求項1に記載の製造方法。

ここに、炭素数1～10のアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ またはシクロアルキレンで置き換えられてもよい。

【請求項7】式(1)におけるRのすべてが、任意の水素がハロゲン、メチルまたはメトキシで置き換えられてもよいフェニルの群、ベンゼン環の任意の水素がフッ素、炭素数1～4のアルキル、エテニルまたはメトキシで置き換えられてもよいフェニルアルキルの群およびナフチルから選択される同一の基である、請求項1に記載の製造方法。

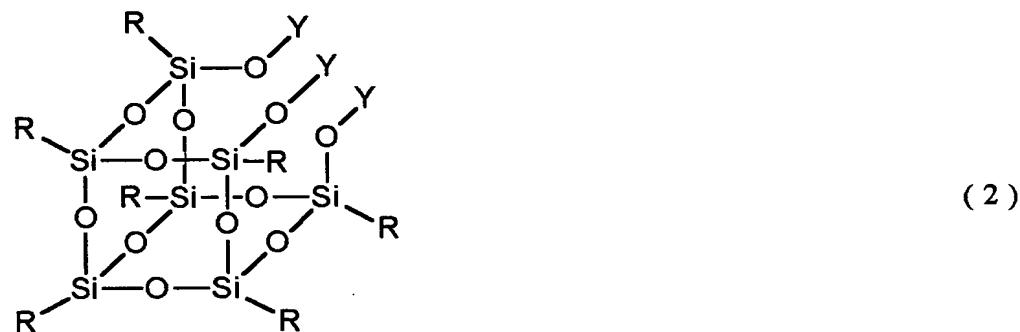
ここに、フェニルアルキルのアルキレンにおいて、その炭素数は1～8であり、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CH=CH-$ またはシクロアルキレンで置き換えられてもよい。

【請求項8】式(1)におけるMがNaである、請求項1～7のいずれか1項に記載の製造方法。

【請求項9】請求項1に記載の式(1)におけるMがNaであり、請求項1に記載の式(3)において、R¹およびR²が共にメチル、イソプロピル、ターシャリブチルまたはフェニルであり、Zが-H(Siに結合した)、-F、-Cl、-Br、-OH、-CF₃、パーフルオロアルキル、アルコキシ、-COOH、2-オキサプロパン-1、3-ジオイル、ポリアルキレンオキシ、エステル基、エポキシ、オキセタン環、-NH-、-NH₂、-CN、-NCO、アルケニル、シクロアルケニル、-SHおよび-PH₂からなる官能基群から選択される1つ、またはこの官能基群から選択される1つを有する基である、請求項1～7のいずれか1項に記載の製造方法。

但し、乙の選択範囲にはジチオカルバメート基を有する基、ハロゲン化アルキルフェニルを有する基および α -ハロエステル基を有する基は含まれない。

【請求項 10】式(2)で示されるシリセスキオキサン誘導体。



式（2）において、Rのそれぞれは炭素数1～45のアルキルの群、置換もしくは非置換のアリールの群、置換もしくは非置換のアリールアルキルの群および置換もしくは非置換のアリールアルケニルの群から独立して選択される基であり、Yのそれぞれは式（3）で示される基の群および水素から独立して選択される基である；そして、Yの少なくとも一つは、式（3）で示される基の群から選択される基である。



式(3)において、 R^1 および R^2 はそれぞれ独立して水素、炭素数1～45のアルキルの群、置換もしくは非置換のアリールの群および置換もしくは非置換のアリールアルキルの群から独立して選択される基である；Zは-H(Siに結合した)、-F、-Cl、-Br、-OH、-CF₃、パーフルオロアルキル、アルコキシ、-COOH、2-オキサプロパン-1,3-ジオイル、ポリアルキレンオキシ、エステル基、エポキシ、オキセタン環、-NH-、-NH₂、-CN、-NCO、アルケニル、シクロアルケニル、-SHおよび-PH₂からなる官能基群から選択される1つ、またはこの官能基群から選択される1つを有する基である；但し、Zの選択範囲には、ジチオカルバメート基を有する基、ハロゲン化アルキルフェニルを有する基および α -ハロエステル基を有する基は含まれない。

ここに、R、R¹またはR²が炭素数1～45のアルキルであるとき、このアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の-CH₂-は-O-、-CH=CH-、シクロアルキレンまたはシクロアルケニレンで置き換えられてもよい；R、R¹またはR²が置換もしくは非置換のアリールアルキルであるとき、このアリールアルキルのアルキレンにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の-CH₂-は-O-、-CH=CH-またはシクロアルキレンで置き換えられてもよい。

【請求項11】式(2)におけるRのすべてが炭素数1～10のアルキルの群から選択される同一の基であり、式(3)におけるR¹およびR²が独立してメチル、イソプロピル、ターシャリブチルまたはフェニルである、請求項10に記載のシルセスキオキサン誘導体。

ここに、炭素数1～10のアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の-CH₂-は-O-、-CH=CH-、シクロアルキレン、またはシクロアルケニレンで置き換えられてもよい。

【請求項12】式(2)におけるRのすべてが任意の水素がハロゲン、メチルまたはメトキシで置き換えられてもよいフェニルの群、ベンゼン環の任意の水素がフッ素、炭素数1～4のアルキル、エテニルまたはメトキシで置き換えられてもよいフェニルアルキルの群およびナフチルから選択される同一の基であり、

式(3)におけるR¹およびR²が独立してメチル、イソプロピル、ターシャリブチルまたはフェニルである、請求項10に記載のシルセスキオキサン誘導体。ここに、フェニルアルキルのアルキレンにおいて、その炭素数は1~8であり、任意の-CH₂-は-O-、-CH=CH-またはシクロアルキレンで置き換えられてもよい。

【請求項13】式(2)におけるRのすべてが少なくとも1つの水素がフッ素で置き換えられている炭素数2~10のアルキルであり、式(3)におけるR¹およびR²が独立してメチル、イソプロピル、ターシャリブチルまたはフェニルである、請求項10に記載のシルセスキオキサン誘導体。

ここに、炭素数2~10のアルキルにおける1つの-CH₂-は-O-で置き換えられてもよい。

【請求項14】式(2)におけるRのすべてがフェニルであり、式(3)におけるR¹およびR²が独立してメチル、イソプロピル、ターシャリブチルまたはフェニルである、請求項10に記載のシルセスキオキサン誘導体。

【請求項15】式(2)におけるRのすべてが少なくとも1つの水素がフッ素で置き換えられている炭素数2~10のアルキルであり、式(3)におけるR¹およびR²が共にメチル、イソプロピル、ターシャリブチルまたはフェニルである、請求項10に記載のシルセスキオキサン誘導体。

ここに、炭素数2~10のアルキルにおける1つの-CH₂-は-O-で置き換えられてもよい。

【請求項16】式(2)におけるRのすべてがフェニルであり、式(3)におけるR¹およびR²が共にメチル、イソプロピル、ターシャリブチルまたはフェニルである、請求項10に記載のシルセスキオキサン誘導体。

【請求項17】式(2)におけるRのすべてがトリフルオロプロピルであり、式(3)におけるR¹およびR²が共にメチル、イソプロピル、ターシャリブチルまたはフェニルである、請求項10に記載のシルセスキオキサン誘導体。

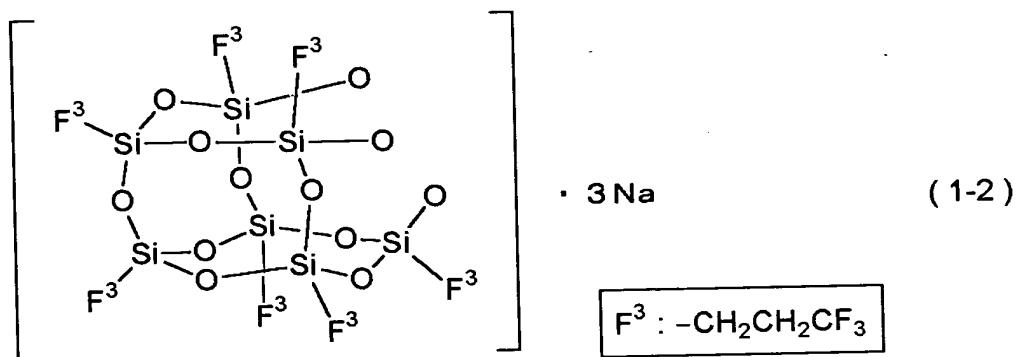
【請求項18】式(2)におけるRのすべてがトリデカフルオロ-1,1,2,2-テトラヒドロオクチルであり、式(3)におけるR¹およびR²が共にメチル、イソプロピル、ターシャリブチルまたはフェニルである、請求項10に

記載のシルセスキオキサン誘導体。

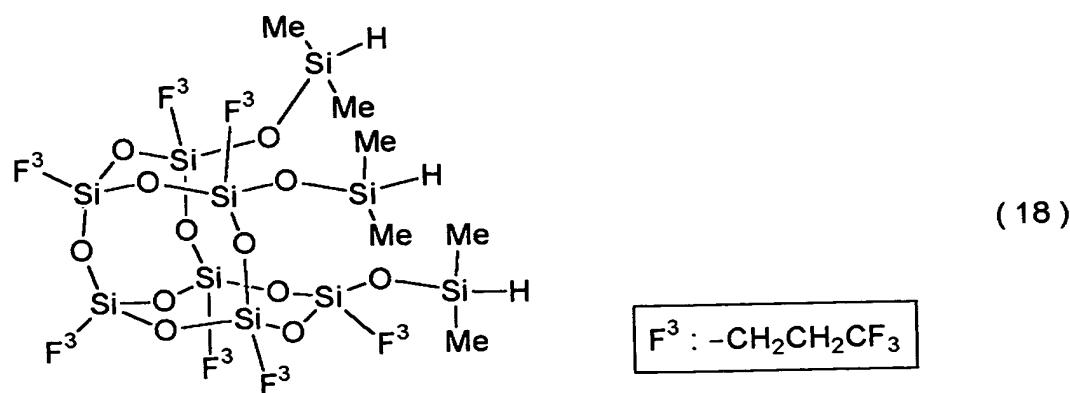
【請求項19】請求項10に記載の式(3)におけるZが、-H、-C1、-OH、アルケニル、-CF₃、パーフロロアルキル、並びに-F、-C1、-Br、-OH、アルケニル、-CF₃、パーフロロアルキル、-COOH、2-オキサプロパン-1、3-ジオイル、ポリアルキレンオキシ、アクリロイルオキシ、メタクリロイルオキシ、オキシラニル、3,4-エポキシシクロヘキシル、オキセタン環、-NH₂、-CNおよび-SHのいずれかを有する基である、請求項10~18のいずれか1項に記載のシルセスキオキサン誘導体。

但し、Zの選択範囲には、ジチオカルバメート基を有する基、ハロゲン化アルキルフェニルを有する基およびα-ハロエステル基を有する基は含まれない。

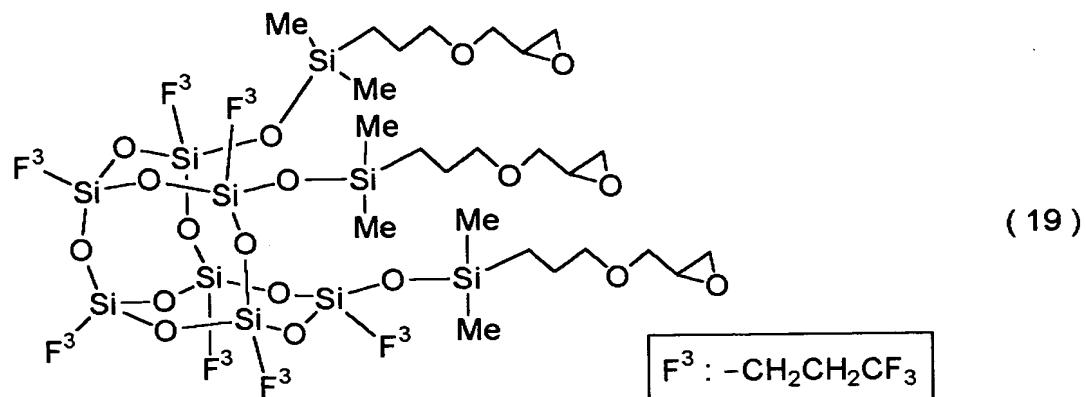
【請求項20】式(1-2)で示される化合物。



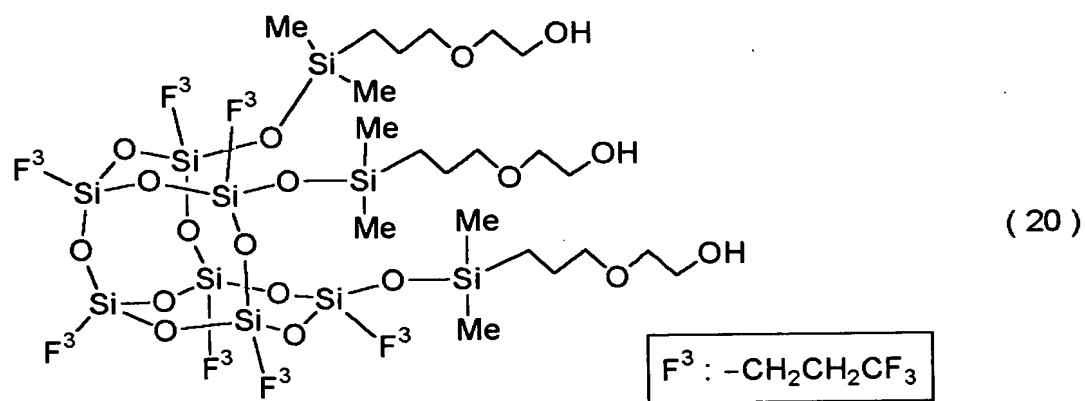
【請求項21】式(18)で示される化合物。



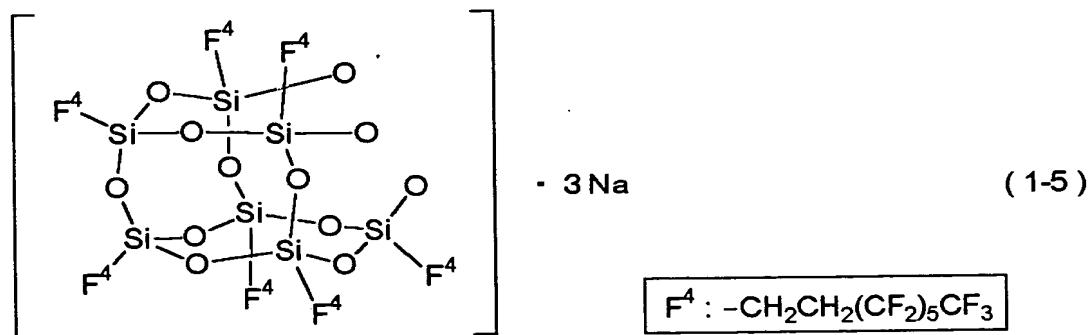
【請求項22】式(19)で示される化合物。



【請求項23】式(20)で示される化合物。



【請求項24】式(1-5)で示される化合物。



【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、シリセスキオキサン誘導体を製造する方法、およびこの製造方法によって製造されるシリセスキオキサン誘導体に関する。このシリセスキオキサン誘導体は、汎用重合体に耐熱性、電気絶縁性、撥水性、耐候性、難燃性などの附加価値を付与するための改質剤や添加剤として有用である。なお、「シリセスキオキサン」は、各ケイ素原子が3個の酸素原子と結合し、各酸素原子が2個のケイ素原子と結合している化合物を示す類名であるが、本発明においてはシリセスキオキサン構造およびその一部が変形したシリセスキオキサン類似構造の総称として、この用語を用いる。

【0002】

【従来の技術】

シリセスキオキサン誘導体は、その耐熱性、電気絶縁性、撥水性、耐候性、難燃性など優れた特性を有するため、これまでに汎用重合体等の改質剤や塗料添加剤として注目され、従来から幅広く検討されている。このシリセスキオキサン誘導体は、 $RSiQ_3$ （Qは加水分解性の基である。）で示される3官能の有機ケイ素化合物を加水分解し、続けて脱水縮合させることにより得られると報告された。例えば、非特許文献1に記載されているBaneyらによる総説によれば、ラダ一構造、かご型構造、不完全縮合型構造、一定の構造を示さない不定形構造のシリセスキオキサン誘導体の存在が確認されている。

【0003】

不定形のシリセスキオキサン誘導体には市販品が存在し、これは一般に広く使用されている。しかし、これらの置換基は通常メチルまたはフェニルであり、反応性活性基を有していないため、改質すべき相手に反応によって組み込むことができない。ブレンドによってしか組み込むことができないため、使用条件によってはブリードアウトしてしまうことになるが、これはシリセスキオキサン誘導体を添加することによって付与された特性が失われるということを意味する。

【0004】

置換基の1つに γ -メタクリロキシを有する基を導入して、レジスト材料に応用する方法が、特許文献1、特許文献2などに開示されている。側鎖に不飽和基またはメルカプト基を有するシロキサン化合物をグラフトすることによってラダ

ー型シリコーンとする方法が、特許文献3に開示されている。エポキシを有するトリアルコキシランを加水分解・重縮合させる際に、エポキシと水を反応させてエポキシを開環することにより、アルコール性水酸基を有するシルセスキオキサン誘導体を製造する方法が、特許文献4に開示された。しかしこれらの方法では、反応性官能基を有するケイ素化合物のうち利用できるものに限りがあること、特許文献4に記載されているように、加水分解する可能性のある官能基は導入できないことなどの問題点があった。

【0005】

一方、官能基を有するシルセスキオキサン誘導体の製造方法として、ヒドロシリル基を有するシルセスキオキサン誘導体を原料として用い、これに反応性官能基を有する不飽和炭化水素類をヒドロシリル化反応させる方法が知られている。ヒドロシリル基を有するシルセスキオキサン誘導体は、非特許文献2、特許文献5、特許文献5などに開示されている。これらに開示されたヒドロシリル基を有するシルセスキオキサン誘導体には、その製造に際して発煙硫酸を用いるため特殊な装置を必要とするものもある。更に、これらから官能基を有するシルセスキオキサン誘導体を製造することが可能だとしても、その構造を望み通りに制御することは容易ではない。

【0006】

Aguskarらは、塩化鉄の存在下メタノールを溶剤に用いて反応を行うことにより、かご型シルセスキオキサン誘導体を製造する方法を、非特許文献3に開示している。しかしながら、この製造方法では、非常に希薄な条件でしか製造できず、容積効率が低い。これに加えて収率も低いので、非常に高価な製品となってしまう問題点があった。なお最近では、かご型構造の一部が崩れた構造を有するシルセスキオキサン誘導体であって、反応性置換基を有し、反応性置換基以外の置換基がシクロヘキシル、シクロペンチル、またはイソブチルである化合物が市販されている（非特許文献4）。

【0007】

【特許文献1】特開昭57-12057号公報

【特許文献2】特開昭59-213728号公報

【特許文献3】特開平6-41307号公報

【特許文献4】特開平10-87834号公報

【特許文献5】特開昭60-86017号公報

【特許文献6】特開平6-340812号公報

【非特許文献1】Chem. Rev. 95, 1409(1995)

【非特許文献2】J. Am. Chem. Soc., 92. 5586-5588(1970)

【非特許文献3】J. Matter. Chem., 3(12), 1319-1325(1993)

【非特許文献4】POSS CHEMICAL CATALOG, Hybrid Plastics (Feb. 2
001)

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、従来のシリセスキオキサン誘導体に関する上記の問題点を解決することである。即ち、改質対象との反応性または親和性に優れた有機基、特に官能基を有し、その構造が制御されているシリセスキオキサン誘導体を、簡便な工業的手法により高収率に製造する方法を提供することである。そして、この方法によって得られるシリセスキオキサン誘導体を提供することである。

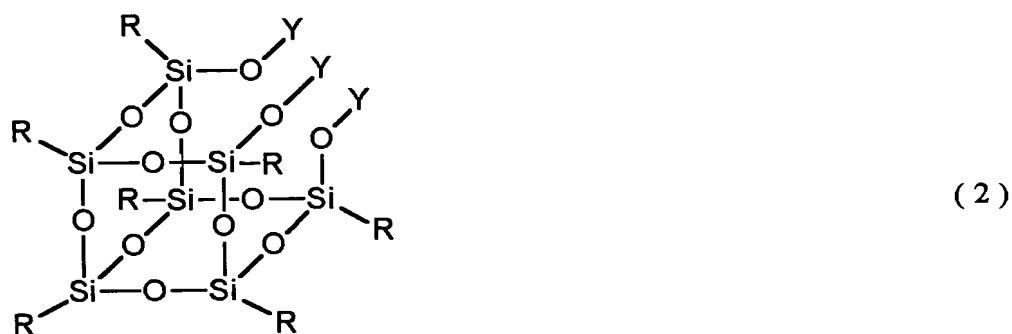
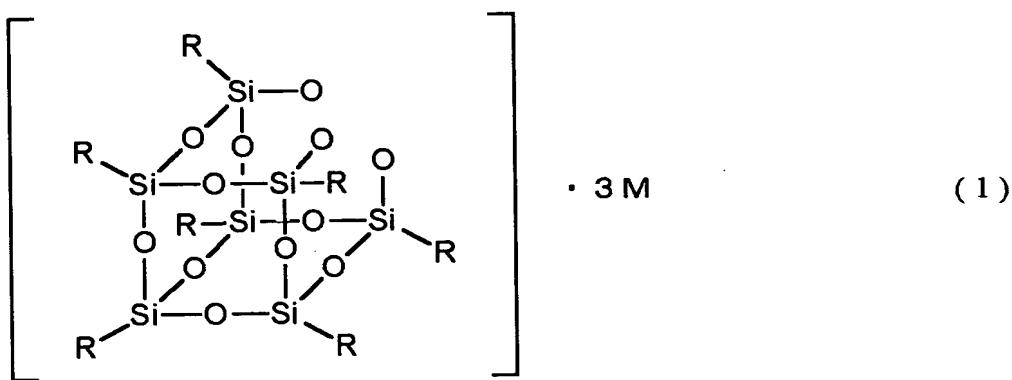
【0009】

【課題を解決するための手段】

上記の課題は、下記の構成を有する本発明によって解決される。

ルセスキオキサン誘導体。

[1] 式(1)で示されるケイ素化合物を用いることを特徴とする、式(2)
)で示されるシリセスキオキサン誘導体の製造方法。



式（1）において、Rのそれぞれは水素、炭素数1～45のアルキルの群、置換もしくは非置換のアリールの群および置換もしくは非置換のアリールアルキルの群から独立して選択される基であり、Mは1価のアルカリ金属原子である；式（2）において、Rは式（1）におけるRと同じ意味を有し、Yのそれぞれは式（3）で示される基の群および水素から独立して選択される基である；そして、Yの少なくとも一つは、式（3）で示される基の群から選択される基である。



式（3）において、R¹およびR²はそれぞれ独立して、式（1）におけるRと同様に定義される基であり、Zは官能基または官能基を有する基である；但し、Zの選択範囲には、ジチオカルバメート基を有する基、ハロゲン化アルキルフェニルを有する基およびα-ハロエステル基を有する基は含まれない。

ここに、炭素数1～45のアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えら

れてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレンまたはシクロアルケニレンで置き換えられてもよい；置換もしくは非置換のアリールアルキルにおけるアルキレンにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、またはシクロアルキレンで置き換えられてもよい。

【0010】

[2] 式(1)におけるRのそれぞれが、炭素数1～30のアルキルの群および水素から独立して選択される基である、[1]項に記載の製造方法。

ここに、炭素数1～30のアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレンまたはシクロアルケニレンで置き換えられてもよい。

【0011】

[3] 式(1)におけるRのそれぞれが、ベンゼン環の任意の水素がハロゲンまたは炭素数1～10のアルキルで置き換えられてもよいフェニルの群およびナフチルから独立して選択される基である、[1]項に記載の製造方法。

ここに、フェニルの置換基である炭素数1～10のアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CH=CH-$ またはフェニレンで置き換えられてもよい。

【0012】

[4] 式(1)におけるRのそれぞれが、ベンゼン環の任意の水素がハロゲンまたは炭素数1～10のアルキルで置き換えられてもよいフェニルアルキルの群から独立して選択される基である、[1]項に記載の製造方法。

ここに、ベンゼン環の置換基である炭素数1～10のアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CH=C$
 $H-$ 、シクロアルキレンまたはフェニレンで置き換えられてもよい；そして、フェニルアルキルのアルキレンにおいて、その炭素数は1～12であり、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CH=CH-$ またはシクロアルキレンで置き換えられてもよい。

【0013】

[5] 式(1)におけるRのそれぞれが、炭素数1～10のアルキルの群、任意の水素がハロゲン、メチル、またはメトキシで置き換えられてもよいフェニルの群、ベンゼン環の任意の水素がフッ素、炭素数1～4のアルキル、エテニルまたはメトキシで置き換えられてもよいフェニルアルキルの群およびナフチルから独立して選択される基である、[1]項に記載の製造方法。

ここに、炭素数1～10のアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ またはシクロアルキレンで置き換えられてもよい；フェニルアルキルのアルキレンにおいて、その炭素数は1～8であり、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CH=CH-$ またはシクロアルキレンで置き換えられてよい。

【0014】

[6] 式(1)におけるRのすべてが、炭素数1～10のアルキルの群から選択される同一の基である、[1]項に記載の製造方法。

ここに、炭素数1～10のアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ またはシクロアルキレンで置き換えられてもよい。

【0015】

[7] 式(1)におけるRのすべてが、任意の水素がハロゲン、メチルまたはメトキシで置き換えられてもよいフェニルの群、ベンゼン環の任意の水素がフッ素、炭素数1～4のアルキル、エテニルまたはメトキシで置き換えられてもよいフェニルアルキルの群およびナフチルから選択される同一の基である、[1]項に記載の製造方法。

ここに、フェニルアルキルのアルキレンにおいて、その炭素数は1～8であり、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CH=CH-$ またはシクロアルキレンで置き換えられてもよい。

【0016】

[8] 式(1)におけるMがNaである、に記載の製造方法。

【0017】

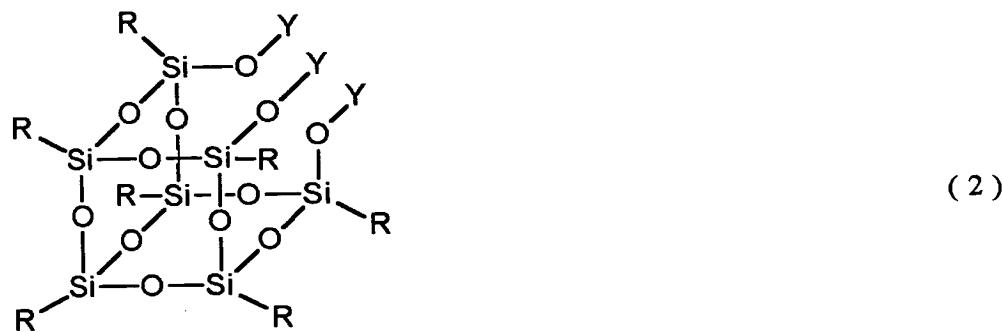
[9] [1]項に記載の式(1)におけるMがNaであり、[1]項に記載

の式(3)において、R¹およびR²が共にメチル、イソプロピル、ターシャリブチルまたはフェニルであり、Zが-H(Siに結合した)、-F、-Cl、-Br、-OH、-CF₃、パーフルオロアルキル、アルコキシ、-COOH、2-オキサプロパン-1、3-ジオイル、ポリアルキレンオキシ、エステル基、エポキシ、オキセタン環、-NH-、-NH₂、-CN、-NCO、アルケニル、シクロアルケニル、-SHおよび-PH₂からなる官能基群から選択される1つ、またはこの官能基群から選択される1つを有する基である、[1]～[7]のいずれか1項に記載の製造方法。

但し、Zの選択範囲には、ジチオカルバメート基を有する基、ハロゲン化アルキルフェニルを有する基およびα-ハロエステル基を有する基は含まれない。

【0018】

[10] 式(2)で示されるシリセスキオキサン誘導体。



式(2)において、Rのそれぞれは炭素数1～45のアルキルの群、置換もしくは非置換のアリールの群、置換もしくは非置換のアリールアルキルの群および置換もしくは非置換のアリールアルケニルの群から独立して選択される基であり、Yのそれぞれは式(3)で示される基の群および水素から独立して選択される基である；そして、Yの少なくとも一つは、式(3)で示される基の群から選択される基である。



式(3)において、 R^1 および R^2 はそれぞれ独立して水素、炭素数1～45のアルキルの群、置換もしくは非置換のアリールの群および置換もしくは非置換のアリールアルキルの群から独立して選択される基である；Zは-H(Siに結合した)、-F、-Cl、-Br、-OH、-CF₃、パーフルオロアルキル、アルコキシ、-COOH、2-オキサプロパン-1,3-ジオイル、ポリアルキレンオキシ、エステル基、エポキシ、オキセタン環、-NH-、-NH₂、-CN、-NCO、アルケニル、シクロアルケニル、-SHおよび-PH₂からなる官能基群から選択される1つ、またはこの官能基群から選択される1つを有する基である；但し、Zの選択範囲には、ジチオカルバメート基を有する基、ハロゲン化アルキルフェニルを有する基および α -ハロエステル基を有する基は含まれない。

ここに、R、R¹またはR²が炭素数1～45のアルキルであるとき、このアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の-CH₂-は-O-、-CH=CH-、シクロアルキレンまたはシクロアルケニレンで置き換えられてもよい；R、R¹またはR²が置換もしくは非置換のアリールアルキルであるとき、このアリールアルキルのアルキレンにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の-CH₂-は-O-、-CH=CH-またはシクロアルキレンで置き換えられてもよい。

【0019】

[11] 式(2)におけるRのすべてが炭素数1～10のアルキルの群から選択される同一の基であり、式(3)におけるR¹およびR²が独立してメチル、イソプロピル、ターシャリブチルまたはフェニルである、[10]項に記載のシルセスキオキサン誘導体。

ここに、炭素数1～10のアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の-CH₂-は-O-、-CH=CH-、シクロアルキレン、またはシクロアルケニレンで置き換えられてもよい。

【0020】

[12] 式(2)におけるRのすべてが、任意の水素がハロゲン、メチルまたはメトキシで置き換えられてもよいフェニルの群、ベンゼン環の任意の水素が

フッ素、炭素数1～4のアルキル、エテニルまたはメトキシで置き換えられてもよいフェニルアルキルの群およびナフチルから選択される同一の基であり、式(3)におけるR¹およびR²が独立してメチル、イソプロピル、ターシャリブチルまたはフェニルである、[10]項に記載のシルセスキオキサン誘導体。

ここに、フェニルアルキルのアルキレンにおいて、その炭素数は1～8であり、任意の-CH₂-は-O-、-CH=CH-またはシクロアルキレンで置き換えられてもよい。

【0021】

[13] 式(2)におけるRのすべてが少なくとも1つの水素がフッ素で置き換えられている炭素数2～10のアルキルであり、式(3)におけるR¹およびR²が独立してメチル、イソプロピル、ターシャリブチルまたはフェニルである、[10]項に記載のシルセスキオキサン誘導体。

ここに、炭素数2～10のアルキルにおける1つの-CH₂-は-O-で置き換えられてもよい。

【0022】

[14] 式(2)におけるRのすべてがフェニルであり、式(3)におけるR¹およびR²が独立してメチル、イソプロピル、ターシャリブチルまたはフェニルである、[10]項に記載のシルセスキオキサン誘導体。

【0023】

[15] 式(2)におけるRのすべてが少なくとも1つの水素がフッ素で置き換えられている炭素数2～10のアルキルであり、式(3)におけるR¹およびR²が共にメチル、イソプロピル、ターシャリブチルまたはフェニルである、[10]項に記載のシルセスキオキサン誘導体。

ここに、炭素数2～10のアルキルにおける1つの-CH₂-は-O-で置き換えられてもよい。

【0024】

[16] 式(2)におけるRのすべてがフェニルであり、式(3)におけるR¹およびR²が共にメチル、イソプロピル、ターシャリブチルまたはフェニルである、[10]項に記載のシルセスキオキサン誘導体。

[0025]

[17] 式(2)におけるRのすべてがトリフルオロプロピルであり、式(3)におけるR¹およびR²が共にメチル、イソプロピル、ターシャリブチルまたはフェニルである、[10]項に記載のシリセスキオキサン誘導体。

[0026]

[18] 式(2)におけるRのすべてがトリデカフルオロー-1, 1, 2, 2-テトラヒドロオクチルであり、式(3)におけるR¹およびR²が共にメチル、イソプロピル、ターシャリブチルまたはフェニルである、[10]項に記載のシルセスキオキサン誘導体。

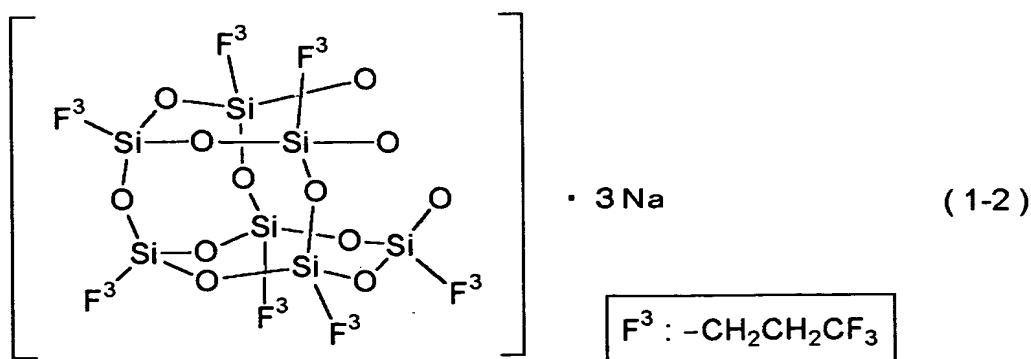
[0027]

[19] [10] 項に記載の式(3)におけるZが、-H、-Cl、-OH、アルケニル、-CF₃、パーフロロアルキル、並びに-F、-Cl、-Br、-OH、アルケニル、-CF₃、パーフロロアルキル、-COOH、2-オキサプロパン-1、3-ジオイル、ポリアルキレンオキシ、アクリロイルオキシ、メタクリロイルオキシ、オキシラニル、3、4-エポキシシクロヘキシル、オキセタン環、-NH₂、-CNおよび-SHのいずれかを有する基である、[10]～[18]のいずれか1項に記載のシリセスキオキサン誘導体。

但し、Zの選択範囲には、ジチオカルバメート基を有する基、ハロゲン化アルキルフェニルを有する基および α -ハロエステル基を有する基は含まれない。

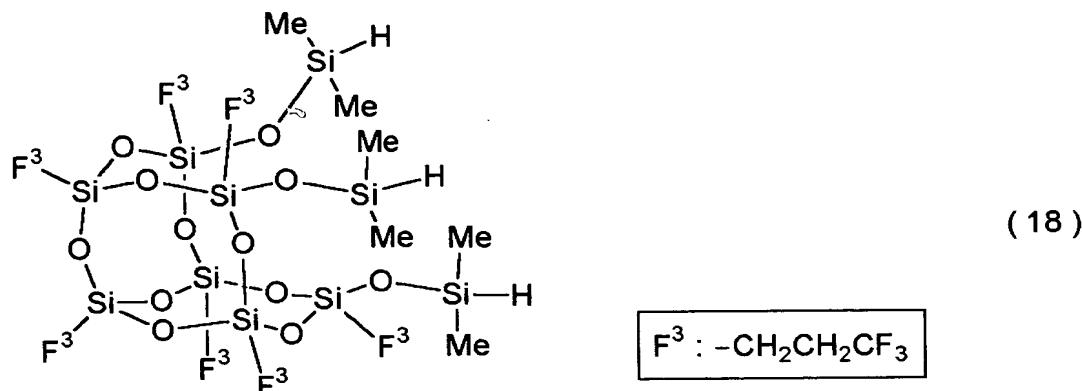
[0028]

[20] 式(1-2)で示される化合物。



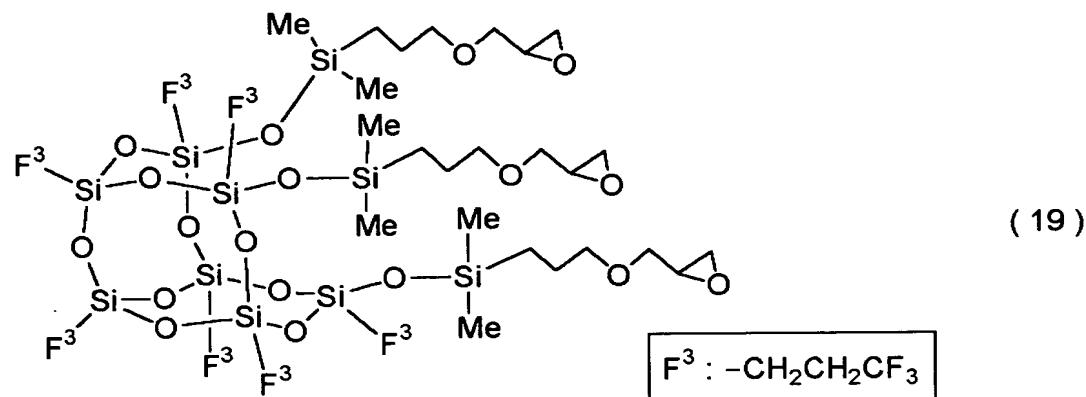
【0029】

[21] 式(18)で示される化合物。



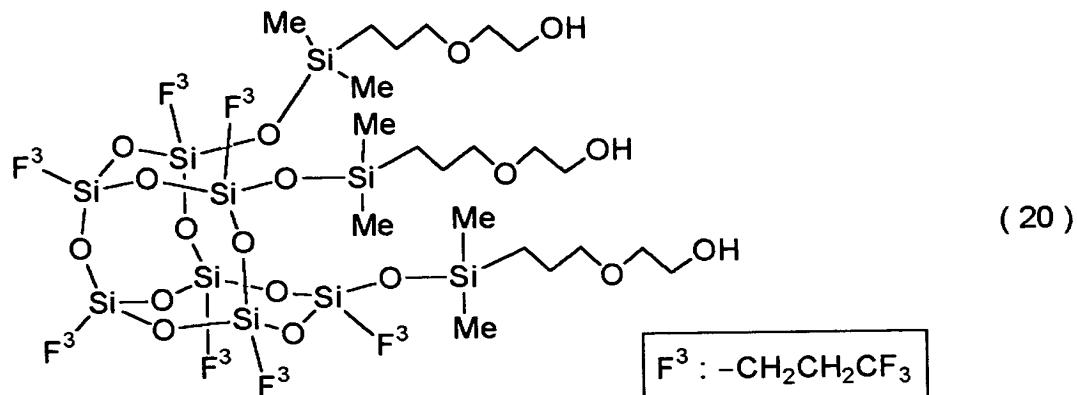
【0030】

[22] 式(19)で示される化合物。



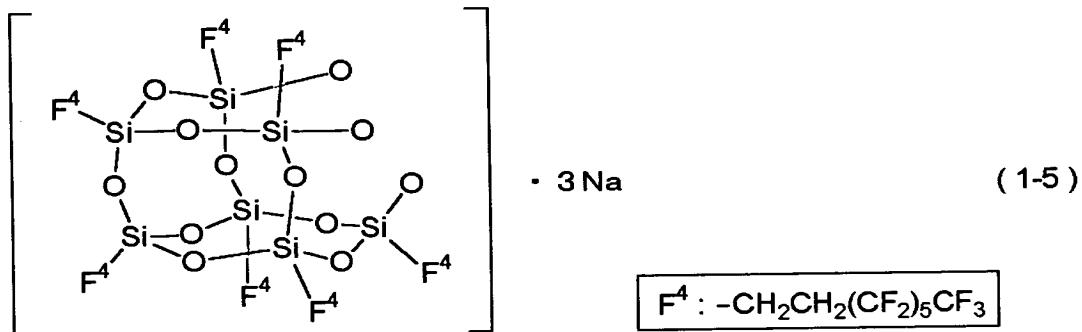
【0031】

[23] 式(20)で示される化合物。



【0032】

[24] 式(1-5)で示される化合物。



【0033】

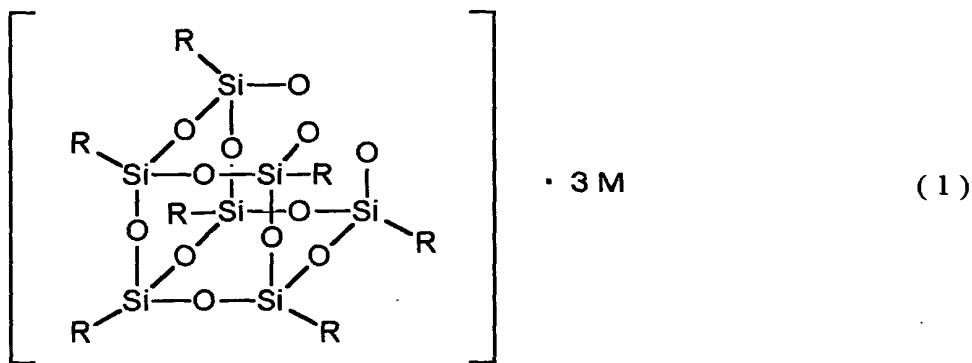
【発明の実施の形態】

以下の説明では、式(1)で示されるケイ素化合物を化合物(1)と表記することがある。式(2)で示されるシリセスキオキサン誘導体を化合物(2)と表記することがある。他の式で示される化合物についても同様の表現法で表記することがある。本発明におけるアルキルおよびアルキレンは、いずれの場合も直鎖の基であってもよく、分岐された基であってもよい。このことは、これらの基において任意の水素がハロゲンや環式の基などと置き換えられた場合も、任意の $-CH_2-$ が $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレン、シクロアルケニレンなどで置き換えられた場合も同様である。本発明で用いる「任意の」は、位置のみならず個数も任意であることを示す。そして、複数の水素または $-CH_2-$ が置き換えられるときには、それぞれ異なる基で置き換えられてもよい。例えば、アルキルにおいて任意の $-CH_2-$ が $-O-$ または $-CH=CH-$ で置き換えられ

ると表現するときには、アルコキシアルケニル、アルケニルオキシアルキルなども含まれることになる。これらの基におけるアルコキシ、アルケニレン、アルケニルおよびアルキレンのいずれの基も、直鎖の基であってもよく、分岐された基であってもよい。但し、本発明において、任意の $-CH_2-$ が $-O-$ で置き換えると記述するときには、連続する複数の $-CH_2-$ が $-O-$ で置き換えられることは好ましくない。

【0034】

化合物(2)に関する本発明の製造方法は、化合物(1)を用いることを特徴とする。



化合物(1)は、3官能の加水分解性基を有するケイ素化合物を、アルカリ金属水酸化物の存在下、含酸素有機溶剤中で加水分解し重縮合させることにより、容易にしかも収率よく製造することができる。3官能の加水分解性基を有するケイ素化合物は、市販されている化合物を用いることができる。市販されていない場合でも、ハロゲン化シランをグリニヤール試薬と反応させる等の公知技術により合成することができる。化合物(1)およびその製造方法は、特願2001-150408および特願2001-196154として出願された。本発明の製造方法は、この化合物(1)を合成することに成功したことによって可能となった方法である。

【0035】

式(1)において、Mは1価のアルカリ金属原子である。この例は、リチウム、カリウム、ナトリウム、セシウムなどであり、ナトリウムが好ましい。そして

Rのそれぞれは、水素、炭素数1～45のアルキルの群、置換もしくは非置換のアリールの群および置換もしくは非置換のアリールアルキルの群から独立して選択される基である。すべてのRが同じ1つの基であることが好ましいが、異なる2つ以上の基で構成されていてもよい。Rのそれぞれが異なる基で構成される場合の例は、2つ以上のアルキルで構成される場合、2つ以上のアリールで構成される場合、2つ以上のアラルキルで構成される場合、水素と少なくとも1つのアリールとで構成される場合、少なくとも1つのアルキルと少なくとも1つのアリールとで構成される場合、少なくとも1つのアルキルと少なくとも1つのアラルキルとで構成される場合、少なくとも1つのアリールと少なくとも1つのアラルキルとで構成される場合などである。これらの例以外の組み合わせでもよい。少なくとも2つの異なるRを有する化合物(1)は、これを製造する際に2つ以上の原料を用いることにより得ることができる。この原料については後に述べる。

【0036】

Rがアルキルであるとき、その炭素数は1～45であり、好ましい炭素数は1～30である。このとき、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレンまたはシクロアルケニレンで置き換えられてもよい。より好ましいアルキルは、任意の $-CH_2-$ が $-O-$ またはシクロアルキレンで置き換えられてもよい炭素数は1～10のアルキルである。そして、アルキルにおける任意の水素はフッ素で置き換えられてもよい。

【0037】

このようなアルキルの例は、炭素数1～30の非置換のアルキル、炭素数2～29のアルコキシアルキル、炭素数1～10のアルキルにおいて1個の $-CH_2-$ がシクロアルキレンで置き換えられた基、炭素数2～20のアルケニル、炭素数2～20のアルケニルオキシアルキル、炭素数2～20のアルキルオキシアルケニル、炭素数1～10のアルキルにおいて1個の $-CH_2-$ がシクロアルケニレンで置き換えられた基、これらの基において任意の水素がフッ素で置き換えられた基などである。シクロアルキレンおよびシクロアルケニレンの好ましい炭素数は3～8である。

【0038】

炭素数1～30の非置換のアルキルの例は、メチル、エチル、プロピル、1-メチルエチル、ブチル、2-メチルプロピル、1,1-ジメチルエチル、ペンチル、ヘキシル、1,1,2-トリメチルプロピル、ヘプチル、オクチル、2,4,4-トリメチルペンチル、ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシル、テトラデシル、ヘキサデシル、オクタデシル、エイコシル、ドコシル、トリアコンチルなどである。炭素数2～29のアルコキシアルキルの例は、メチルオキシプロピル、エチルオキシプロピル、プロピルオキシプロピル、メチルオキシブチル、エチルオキシブチル、プロピルオキシブチル、メチルオキシソブチル、エチルオキシソブチル、プロピルオキシソブチルなどである。炭素数1～10のアルキルにおいて1個の $-CH_2-$ がシクロアルキレンで置き換えられた基の例は、シクロヘキシルメチル、アダマンタンエチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、2-ビシクロヘプチル、シクロオクチルなどである。シクロヘキシルは、メチルの $-CH_2-$ がシクロヘキシレンで置き換えられた例である。シクロヘキシルメチルは、エチルの $-CH_2-$ がシクロヘキシレンで置き換えられた例である。

【0039】

炭素数2～20のアルケニルの例は、エテニル、2-プロペニル、3-ブテンル、5-ヘキセニル、7-オクテニル、10-ウンデセニル、21-ドコセニルなどである。炭素数2～20のアルケニルオキシアルキルの例は、アリルオキシウンデシルである。炭素数1～10のアルキルにおいて1個の $-CH_2-$ がシクロアルケニレンで置き換えられた基の例は、2-(3-シクロヘキセニル)エチル、5-(ビシクロヘプテニル)エチル、2-シクロペンテニル、3-シクロヘキセニル、5-ノルボルネン-2-イル、4-シクロオクテニルなどである。

【0040】

そして、Rがアルキルである場合のより好ましい例は、少なくとも1つの水素がフッ素で置き換えられた炭素数2～10のアルキルであり、このアルキルにおける1つの $-CH_2-$ は- $O-$ で置き換えられてもよい。このとき、Siに結合している $-CH_2-$ が- $O-$ で置き換えられることは好ましくない。末端の $-CH_2-$ が- $O-$ で置き換えられることも好ましくない。このようなアルキルの具体例は、2-フルオロエチル、2,2-ジフルオロエチル、3,3,3-トリフ

ルオロプロピル、ヘキサフルオロプロピル、トリデカフルオロー-1, 1, 2, 2-テトラヒドロオクチル、3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 6-ナノデカフルオロヘキシル、ヘプタデカフルオロー-1, 1, 2, 2-テトラヒドロデシル、2-フルオロエチルオキシプロピル、2, 2, 2-トリフルオロエチルオキシプロピル、2-フルオロー-1-フルオロメチルエチルオキシプロピル、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピルオキシプロピル、ヘキサフルオロイソプロピルオキシプロピル、ヘキサフルオロブチルオキシプロピル、ヘプタフルオロブチルオキシプロピル、オクタフルオロイソブチルオキシプロピル、オクタフルオロペンチルオキシプロピル、2-フルオロエチルオキシブチル、2, 2, 2-トリフルオロエチルオキシブチル、2-フルオロー-1-フルオロメチルエチルオキシブチル、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピルオキシブチル、ヘキサフルオロイソプロピルオキシブチル、ヘキサフルオロブチルオキシブチル、ヘプタフルオロブチルオキシブチル、オクタフルオロイソブチルオキシブチル、オクタフルオロペンチルオキシブチル、2-フルオロエチルオキシイソブチル、2, 2, 2-トリフルオロエチルオキシイソブチル、2-フルオロー-1-フルオロメチルエチルオキシイソブチル、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピルオキシイソブチル、ヘキサフルオロイソプロピルオキシイソブチル、ヘキサフルオロブチルオキシイソブチル、ヘプタフルオロブチルオキシイソブチル、オクタフルオロイソブチルオキシイソブチル、オクタフルオロペンチルオキシイソブチルなどである。

【0041】

式(1)におけるRが置換もしくは非置換のアリールである場合の好ましい例は、ナフチルおよび任意の水素がハロゲンまたは炭素数1~10のアルキルで置き換えられてもよいフェニルである。ハロゲンの好ましい例は、フッ素、塩素および臭素である。フェニルの置換基である炭素数1~10のアルキルにおいては、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の-CH₂-は-O-、-CH=CH-またはフェニレンで置き換えられてもよい。即ち、Rが置換もしく

は非置換のアリールである場合の好ましい例は、フェニル、ナフチル、アルキルフェニル、アルキルオキシフェニル、アルケニルフェニル、炭素数1～10のアルキルにおいて任意の $-CH_2-$ がフェニレンで置き換えられた基を置換基として有するフェニル、これらの基において任意の水素がハロゲンで置き換えられた基などである。なお、本発明においては、特に断らずに単にフェニルと称するときは、非置換のフェニルを意味する。ナフチルについても同様である。

【0042】

ハロゲン化フェニルの例は、ペンタフルオロフェニル、4-クロロフェニル、4-ブロモフェニルなどである。アルキルフェニルの例は、4-メチルフェニル、4-エチルフェニル、4-プロピルフェニル、4-ブチルフェニル、4-ペンチルフェニル、4-ヘプチルフェニル、4-オクチルフェニル、4-ノニルフェニル、4-デシルフェニル、2,4-ジメチルフェニル、2,4,6-トリメチルフェニル、2,4,6-トリエチルフェニル、4-(1-メチルエチル)フェニル、4-(1,1-ジメチルエチル)フェニル、4-(2-エチルヘキシル)フェニル、2,4,6-トリス(1-メチルエチル)フェニルなどである。アルキルオキシフェニルの例は、4-メトキシフェニル、4-エトキシフェニル、4-ブロポキシフェニル、4-ブトキシフェニル、4-ペンチルオキシフェニル、4-ヘプチルオキシフェニル、4-デシルオキシフェニル、4-オクタデシルオキシフェニル、4-(1-メチルエトキシ)フェニル、4-(2-メチルプロポキシ)フェニル、4-(1,1-ジメチルエトキシ)フェニルなどである。アルケニルフェニルの例は、4-エテニルフェニル、4-(1-メチルエテニル)フェニル、4-(3-ブテニル)フェニルなどである。

【0043】

炭素数1～10のアルキルにおいて任意の $-CH_2-$ がフェニレンで置き換えられた基を置換基として有するフェニルの例は、4-(2-フェニルエテニル)フェニル、4-フェニルオキシフェニル、3-フェニルメチルフェニル、ビフェニル、ターフェニルなどである。4-(2-フェニルエテニル)フェニルは、エチルフェニルのエチル基において、1個の $-CH_2-$ がフェニレンで置き換えられ、もう1個の $-CH_2-$ が $-CH=CH-$ で置き換えられた例である。

【0044】

ベンゼン環の水素の一部がハロゲンで置き換えられ、更に他の水素がアルキル、アルキルオキシまたはアルケニルで置き換えられたフェニルの例は、3-クロロ-4-メチルフェニル、2, 5-ジクロロ-4-メチルフェニル、3, 5-ジクロロ-4-メチルフェニル、2, 3, 5-トリクロロ-4-メチルフェニル、2, 3, 6-トリクロロ-4-メチルフェニル、3-ブロモ-4-メチルフェニル、2, 5-ジブロモ-4-メチルフェニル、3, 5-ジブロモ-4-メチルフェニル、2, 3-ジフルオロ-4-メチルフェニル、3-クロロ-4-メトキシフェニル、3-ブロモ-4-メトキシフェニル、3, 5-ジブロモ-4-メトキシフェニル、2, 3-ジフルオロ-4-メトキシフェニル、2, 3-ジフルオロ-4-エトキシフェニル、2, 3-ジフルオロ-4-プロポキシフェニル、4-エテニル-2, 3, 5, 6-テトラフルオロフェニルなどである。

【0045】

次に、式(1)におけるRが置換もしくは非置換のアリールアルキルである場合の例を挙げる。アリールアルキルのアルキレンにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CH=CH-$ またはシクロアルキレンで置き換えられてもよい。アリールアルキルの好ましい例はフェニルアルキルである。このとき、アルキレンの好ましい炭素数は1~12であり、より好ましい炭素数は1~8である。非置換のフェニルアルキルの例は、フェニルメチル、2-フェニルエチル、3-フェニルプロピル、4-フェニルブチル、5-フェニルペンチル、6-フェニルヘキシル、11-フェニルウンデシル、1-フェニルエチル、2-フェニルプロピル、1-メチル-2-フェニルエチル、1-フェニルプロピル、3-フェニルブチル、1-メチル-3-フェニルプロピル、2-フェニルブチル、2-メチル-2-フェニルプロピル、1-フェニルヘキシルなどである。

【0046】

フェニルアルキルにおいて、ベンゼン環の任意の水素はハロゲンまたは炭素数1~10のアルキルで置き換えられてもよい。この炭素数1~10のアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$

-、-CH=CH-、シクロアルキレンまたはフェニレンで置き換えられてもよい。フェニルの任意の水素がフッ素で置き換えられたフェニルアルキルの例は、4-フルオロフェニルメチル、2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロフェニルメチル、2-(2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロフェニル)エチル、3-(2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロフェニル)プロピル、2-(2-フルオロフェニル)プロピル、2-(4-フルオロフェニル)プロピルなどである。

【0047】

ベンゼン環の任意の水素が塩素で置き換えられたフェニルアルキルの例は、4-クロロフェニルメチル、2-クロロフェニルメチル、2, 6-ジクロロフェニルメチル、2, 4-ジクロロフェニルメチル、2, 3, 6-トリクロロフェニルメチル、2, 4, 6-トリクロロフェニルメチル、2, 4, 5-トリクロロフェニルメチル、2, 3, 4, 6-テトラクロロフェニルメチル、2-(2-クロロフェニル)エチル、2-(4-クロロフェニル)エチル、2-(2, 4, 5-クロロフェニル)エチル、2-(2, 3, 6-クロロフェニル)エチル、3-(3-クロロフェニル)プロピル、3-(4-クロロフェニル)プロピル、3-(2, 4, 5-トリクロロフェニル)プロピル、4-(2-クロロフェニル)ブチル、4-(3-クロロフェニル)ブチル、4-(4-クロロフェニル)ブチル、4-(2, 3, 6-トリクロロフェニル)ブチル、1-(3-クロロフェニル)エチル、1-(4-クロロフェニル)エチル、2-(4-クロロフェニル)プロピル、2-(2-クロロフェニル)プロピル、1-(4-クロロフェニル)ブチルなどである。

【0048】

フェニルの任意の水素が臭素で置き換えられたフェニルアルキルの例は、2-ブロモフェニルメチル、4-ブロモフェニルメチル、2, 4-ジブロモフェニルメチル、2, 4, 6-トリブロモフェニルメチル、2, 3, 4, 5-テトラブロモフェニルメチル、2, 3, 4, 5, 6-ペンタブロモフェニルメチル、2-(4-ブロモフェニル)エチル、3-(4-ブロモフェニル)プロピル、3-(3

－ブロモフェニル) プロピル、4－(4－ブロモフェニル) ブチル、1－(4－ブロモフェニル) エチル、2－(2－ブロモフェニル) プロピル、2－(4－ブロモフェニル) プロピルなどである。

【0049】

ベンゼン環の任意の水素が炭素数1～10のアルキルで置き換えられたフェニルアルキルの例は、2－メチルフェニルメチル、3－メチルフェニルメチル、4－メチルフェニルメチル、4－ドデシルフェニルメチル、(3, 5－ジメチルフェニルメチル、2－(4－メチルフェニル) エチル、2－(3－メチルフェニル) エチル、2－(2, 5ジメチルフェニル) エチル、2－(4－エチルフェニル) エチル、2－(3－エチルフェニル) エチル、1－(4－メチルフェニル) エチル、1－(3－メチルフェニル) エチル、1－(2－メチルフェニル) エチル、2－(4－メチルフェニル) プロピル、2－(2－メチルフェニル) プロピル、2－(4－エチルフェニル) プロピル、2－(2－エチルフェニル) プロピル、2－(2, 3－ジメチルフェニル) プロピル、2－(2, 5－ジメチルフェニル) プロピル、2－(2, 4－ジメチルフェニル) プロピル、2－(3, 5－ジメチルフェニル) プロピル、2－(3, 4－ジメチルフェニル) プロピル、2－(2, 5－ジメチルフェニル) ブチル、4－(1－メチルエチル) フェニルメチル、2－(4－(1, 1－ジメチルエチル) フェニル) エチル、2－(4－(1－メチルエチル) フェニル) プロピル、2－(3－(1－メチルエチル) フェニル) プロピルなどである。

【0050】

ベンゼン環の任意の水素が炭素数1～10のアルキルで置き換えられたフェニルアルキルであって、このアルキルにおける水素がフッ素で置き換えられた場合の例は、3－トリフルオロメチルフェニルメチル、2－(4－トリフルオロメチルフェニル) エチル、2－(4－ノナフルオロブチルフェニル) エチル、2－(4－トリデカフルオロヘキシルフェニル) エチル、2－(4－ヘプタデカフルオロオクチルフェニル) エチル、1－(3－トリフルオロメチルフェニル) エチル、1－(4－トリフルオロメチルフェニル) エチル、1－(4－ノナフルオロブチルフェニル) エチル、1－(4－トリデカフルオロヘキシルフェニル) エチル

、1-(4-ヘプタデカフルオロオクチルフェニル)エチル、2-(4-ノナフルオロブチルフェニル)プロピル、1-メチル-1-(4-ノナフルオロブチルフェニル)エチル、2-(4-トリデカフルオロヘキシルフェニル)プロピル、1-メチル-1-(4-トリデカフルオロヘキシルフェニル)エチル、2-(4-ヘプタデカフルオロオクチルフェニル)プロピル、1-メチル-1-(4-ヘプタデカフルオロオクチルフェニル)エチルなどである。

【0051】

ベンゼン環の任意の水素が炭素数1～10のアルキルで置き換えられたフェニルアルキルであって、このアルキルにおける CH_2- が $-\text{CH}=\text{CH}-$ で置き換えられた場合の例は、2-(4-エテニルフェニル)エチル、1-(4-エテニルフェニル)エチル、1-(2-(2-プロペニル)フェニル)エチルなどである。ベンゼン環の任意の水素が炭素数1～10のアルキルで置き換えられたフェニルアルキルであって、このアルキルにおける CH_2- が $-\text{O}-$ で置き換えられた場合の例は、4-メトキシフェニルメチル、3-メトキシフェニルメチル、4-エトキシフェニルメチル、2-(4-メトキシフェニル)エチル、3-(4-メトキシフェニル)プロピル、3-(2-メトキシフェニル)プロピル、3-(3,4-ジメトキシフェニル)プロピル、11-(4-メトキシフェニル)ウンデシル、1-(4-メトキシフェニル)エチル、(3-メトキシメチルフェニル)エチル、3-(2-ノナデカフルオロデセニルオキシフェニル)プロピルなどである。

【0052】

ベンゼン環の任意の水素が炭素数1～10のアルキルで置き換えられたフェニルアルキルであって、このアルキルにおける CH_2- の1つがシクロアルキレンで置き換えられた場合の例は、もう1つの $-\text{CH}_2-$ が $-\text{O}-$ で置き換えられた場合も含めて例示すると、シクロペンチルフェニルメチル、シクロペンチルオキシフェニルメチル、シクロヘキシルフェニルメチル、シクロヘキシルフェニルエチル、シクロヘキシルフェニルプロピル、シクロヘキシルオキシフェニルメチルなどである。ベンゼン環の任意の水素が炭素数1～10のアルキルで置き換えられたフェニルアルキルであって、このアルキルにおける CH_2- の1つがフェニ

レンで置き換えられた場合の例は、もう1つの $-CH_2-$ が $-O-$ で置き換えられた場合も含めて例示すると、2-(4-フェノキシフェニル)エチル、2-(4-フェノキシフェニル)プロピル、2-(2-フェノキシフェニル)プロピル、4-ビフェニリルメチル、3-ビフェニリルエチル、4-ビフェニリルエチル、4-ビフェニリルプロピル、2-(2-ビフェニリル)プロピル、2-(4-ビフェニリル)プロピルなどである。

【0053】

ベンゼン環の少なくとも2つの水素が異なる基で置き換えられたフェニルアルキルの例は、3-(2,5-ジメトキシ-3,4,6-トリメチルフェニル)プロピル、3-クロロ-2-メチルフェニルメチル、4-クロロ-2-メチルフェニルメチル、5-クロロ-2-メチルフェニルメチル、6-クロロ-2-メチルフェニルメチル、2-クロロ-4-メチルフェニルメチル、3-クロロ-4-メチルフェニルメチル、2,3-ジクロロ-4-メチルフェニルメチル、2,5-ジクロロ-4-メチルフェニルメチル、2,3,5-トリクロロ-4-メチルフェニルメチル、2,3,4,6-テトラクロロ-5-メチルフェニルメチル、2,3,4,5-テトラクロロ-6-メチルフェニルメチル、4-クロロ-3,5-ジメチルフェニルメチル、2-クロロ-3,5-ジメチルフェニルメチル、2,4-ジクロロ-3,5-ジメチルフェニルメチル、2,6-ジクロロ-3,5-ジメチルフェニルメチル、3-ブロモ-2-メチルフェニルメチル、4-ブロモ-2-メチルフェニルメチル、5-ブロモ-2-メチルフェニルメチル、3-ブロモ-4-メチルフェニルメチル、2,3-ジブロモ-4-メチルフェニルメチル、2,3,5-トリブロモ-4-メチルフェニルメチル、11-(3-クロロ-4-メトキシフェニル)ウンデシルなどである。

【0054】

そして、フェニルアルキルにおけるフェニルの最も好ましい例は、非置換のフ

エニル、並びに置換基としてフッ素、炭素数1～4のアルキル、エテニルおよびメトキシの少なくとも1つを有するフェニルである。アルキレンの $-CH_2-$ が $-O-$ 、 $-CH=CH-$ またはシクロアルキレンで置き換えられたフェニルアルキルの例は、3-フェノキシプロピル、1-フェニルエテニル、2-フェニルエテニル、3-フェニル-2-プロペニル、4-フェニル-4-ペンテニル、1,3-フェニル-1,2-トリデセニル、フェニルシクロヘキシル、フェノキシシクロヘキシルなどである。ベンゼン環の水素がフッ素またはメチルで置き換えられたフェニルアルケニルの例は、4-フルオロフェニルエテニル、2,3-ジフルオロフェニルエテニル、2,3,4,5,6-ペンタフルオロフェニルエテニル、4-メチルフェニルエテニルなどである。

【0055】

上記の例のうち好ましいRは、任意の水素がフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ が $-O-$ またはシクロアルキレンで置き換えられてもよい炭素数1～10のアルキル、任意の水素がハロゲン、メチルまたはメトキシで置き換えられてもよいフェニル、およびベンゼン環の任意の水素がフッ素、炭素数1～4のアルキル、エテニルまたはメトキシで置き換えられてもよいフェニルアルキルである。このとき、フェニルアルキルにおけるアルキレンの炭素数は1～8であり、このアルキレンにおける任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CH=CH-$ またはシクロアルキレンで置き換えられてよい。ここに挙げたRの好ましい例において、フェニルが複数の置換基を有するときは、それらの置換基は同一の基であってもよいし、異なる基であってもよい。そして、式(1)におけるRのすべてがこれらの好ましいRの例から選択される同一の基であることが好ましい。

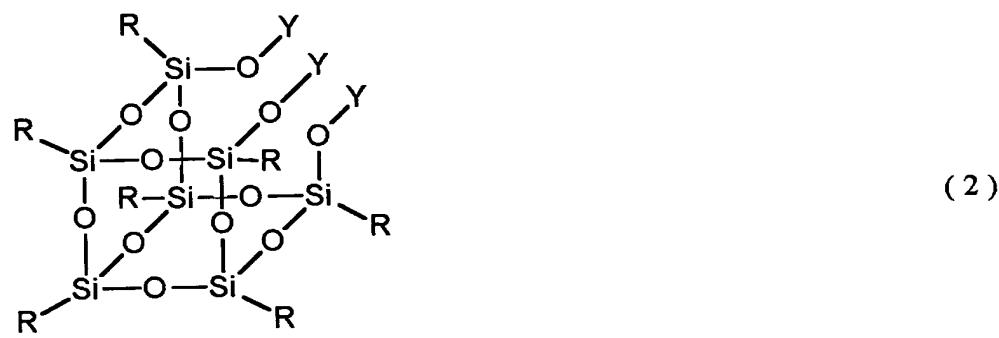
【0056】

そして、Rの更に好ましい例は、3,3,3-トリフルオロプロピル、ヘキサフルオロプロピル、トリデカフルオロー-1,1,2,2-テトラヒドロオクチル、3,3,4,4,5,5,6,6-ナノデカフルオロヘキシル、ヘプタデカフルオロー-1,1,2,2-テトラヒドロデシル、2-フルオロエチルオキシプロピル、2,2,2-トリフルオロエチルオキシプロピル、2-フルオロー-1-フルオロメチルエチルオキシプロピル、2,2,3,3-テトラフルオロプロ

ピルオキシプロピル、2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピルオキシプロピル、ヘキサフルオロイソプロピルオキシプロピル、ヘキサフルオロブチルオキシプロピル、ヘプタフルオロブチルオキシプロピル、オクタフルオロイソブチルオキシプロピル、オクタフルオロペンチルオキシプロピル、フェニル、ハロゲン化フェニル、少なくとも1つのメチルを有するフェニル、メトキシフェニル、ナフチル、フェニルメチル、フェニルエチル、フェニルブチル、2-フェニルプロピル、1-メチル-2-フェニルエチル、ペンタフルオロフェニルプロピル、4-エチルフェニルエチル、3-エチルフェニルエチル、4-(1, 1-ジメチルエチル)フェニルエチル、4-エテニルフェニルエチル、1-(4-エテニルフェニル)エチル、4-メトキシフェニルプロピルおよびフェノキシプロピルである。そして、Rの最も好ましい例は、3, 3, 3-トリフルオロプロピル、トリデカフルオロ-1, 1, 2, 2-テトラヒドロオクチルおよびフェニルである。

【0057】

前述のように、化合物(1)を用いることによって、容易に化合物(2)が得られる。



式(2)において、Rは式(1)におけるRと同一であり、Yのそれぞれは式(3)で示される基の群および水素から独立して選択される基である。但し、Yの少なくとも一つは、式(3)で示される基の群から選択される基である。少なくとも2つのYが式(3)で示される基であるとき、これらのYは同一の基であつ

てもよく、少なくとも2つの異なる基で構成されてもよい。

【0058】

式(3)において、 R^1 および R^2 はそれぞれ独立して、式(1)におけるRと同様に定義される基であり、Zは官能基または官能基を有する基である。 R^1 または R^2 の好ましい例は、炭素数1～10のアルキルおよび置換もしくは非置換のフェニルである。このとき、炭素数1～10のアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ で置き換えられてもよい。 R^1 または R^2 のより好ましい例は、メチル、イソプロピル、ターシヤリブチルおよびフェニルである。

【0059】

官能基の例は、 $-H$ 、 $-F$ 、 $-Cl$ 、 $-Br$ 、 $-OH$ 、 $-CF_3$ 、パーフロロアルキル、アルコキシ、 $-COOH$ 、2-オキサプロパン-1、3-ジオイル、ポリアルキレンオキシ、エステル基、エポキシ、オキセタン環、 $-NH-$ 、 $-NH_2$ 、 $-CN$ 、 $-NCO$ 、アルケニル、シクロアルケニル、 $-SH$ および $-PH_2$ である。 $-H$ はSiに直接結合する官能基である。 $-OH$ 、ハロゲン、アルコキシ、エステル基およびアルケニルは、Si原子に直接結合してもよいし、後述の2価の基を介してSi原子に結合してもよい。 $-H$ 、 $-OH$ 、ハロゲン、アルコキシ、エステル基およびアルケニルを除く他の基は、アルキレン、アルキルシクロアルキレン、アルキルフェニレン、アルキルシクロアルキレン、またはアルキルフェニルアルキレンなどの2価の基を介してSi原子に結合することが好ましい。アルケニルの例はエテニル、プロペニルなどである。シクロアルケニルの例はシクロペンタジエニル、シクロヘキセニル、ノルボルネニルなどである。なお、エポキシを有する基の例は、オキシラニルを有する基およびオキシラニレンを有する基であり、オキシラニレンを有する基の例は3,4-エポキシシクロヘキシル基を有する基である。但し、Zの選択範囲には、ジチオカルバメート基を有する基、ハロゲン化アルキルフェニルを有する基および α -ハロエステル基を有する基は含まれない。

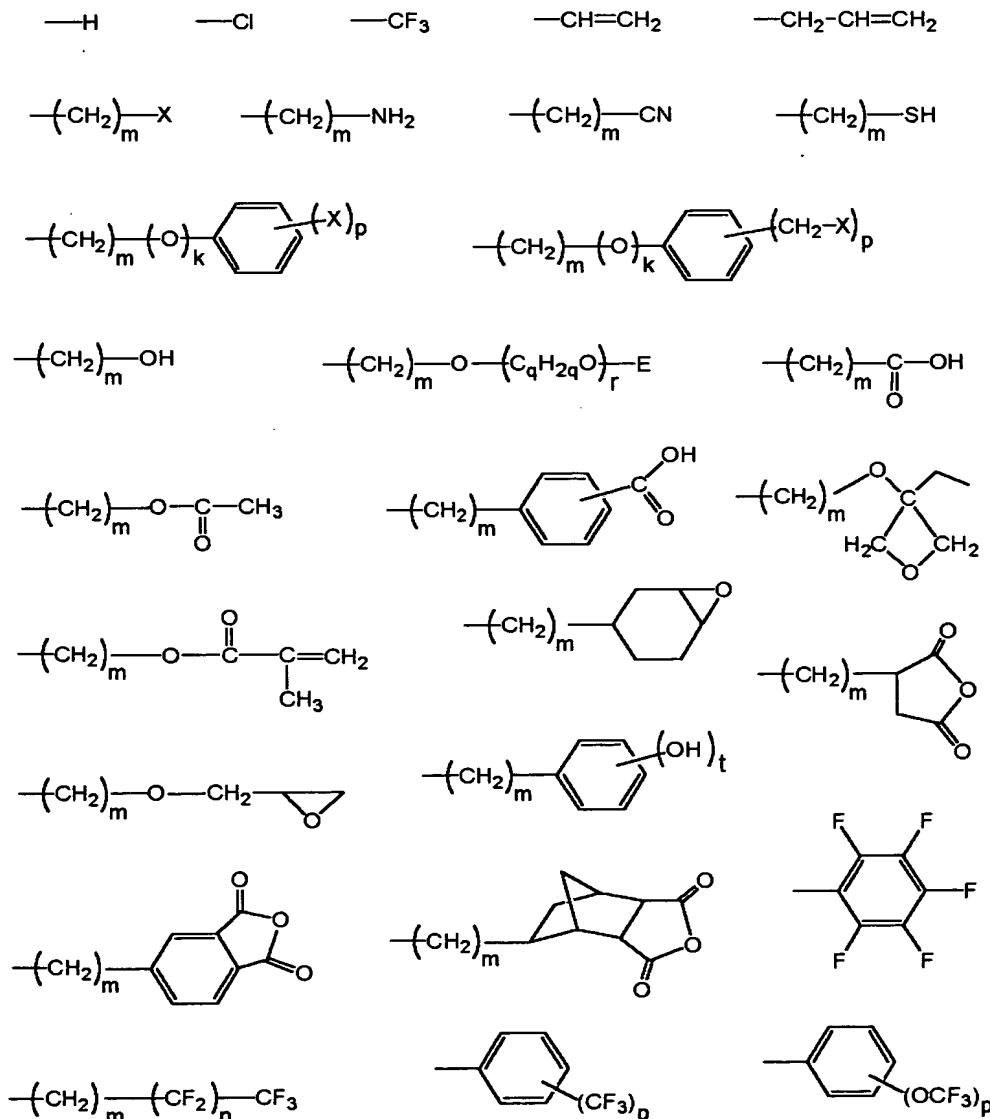
【0060】

そして、Zのより好ましい例は、 $-H$ 、 $-Cl$ 、 $-OH$ 、アルケニル、 $-CF$

3、パーコロアルキル、並びに- F 、- Cl 、- Br 、- OH 、アルケニル、- CF_3 、パーコロアルキル、- $COOH$ 、2-オキサプロパン-1、3-ジオイル、ポリアルキレンオキシ、アクリロイルオキシ、メタクリロイルオキシ、オキシラニル、3,4-エポキシシクロヘキシル、オキセタン環、- NH_2 、- CN および- SH のいずれかを有する基である。

【0061】

このようなZの具体的な例を次に示す。



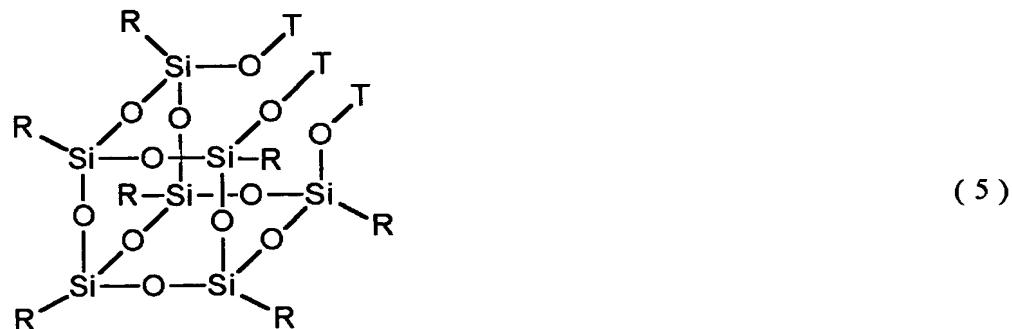
【0062】

上記の式において、mは2~4の整数であり、nは0~15の整数であり、X

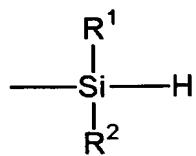
はハロゲンであり、 p は1～5の整数であり、 q は2または3の整数であり、 r は2～200の整数であり、 t は1～3の整数であり、そしてEは水素または炭素数1～4のアルキルである。上記の例において、ベンゼン環へのX、OH、C₁O₂H、CF₃およびOCF₃の結合位置はそれぞれ任意である。好ましいハロゲンはFおよびC₁である。 r の好ましい範囲は2～100であり、より好ましい範囲は2～20である。

【0063】

化合物(1)から化合物(2)を製造する方法の1つは、まず化合物(1)に化合物(4)を反応させて化合物(5)とし、ついでこれに官能基を有する不飽和炭化水素類をヒドロシリル化反応させることにより化合物(2)とする方法である。



式(4)におけるR¹およびR²は、式(3)におけるこれらの記号と同一である。式(5)において、Rは式(1)におけるRと同じ意味を有し、Tは式(4)からC₁を除いた次に示す基および水素から独立して選択される基である。但し、Tの少なくとも一つは、次式で示される基から選択される基である。



【0064】

化合物(4)は塩化物であるが、他のハロゲン化物であっても同じように使用できる。化合物(4)は市販品として入手できる。市販品に含まれない化合物は、公知の合成技術、例えばハロゲン化シランとグリニヤール試薬との反応などにより容易に得ることができる。入手のし易さを考慮すると、好ましい化合物(4)は、ジメチルクロロシラン、ジエチルクロロシラン、メチルエチルクロロシラン、メチルヘキシルクロロシラン、ジイソプロピルクロロシラン、ジターシャリブチルクロロシラン、ジシクロペニチルクロロシラン、ジシクロヘキシルクロロシラン、ジノルマルオクチルクロロシラン、メチルフェニルクロロシラン、ジフェニルクロロシランなどである。化合物(4)のより好ましい例は、ジメチルクロロシラン、ジイソプロピルクロロシラン、ジターシャリブチルクロロシラン、メチルフェニルクロロシランおよびジフェニルクロロシランである。

【0065】

化合物(1)と化合物(4)との反応には、有機溶剤を用いることが好ましい。即ち、化合物(1)を有機溶剤と混合し、この混合物に化合物(4)を滴下することにより、アルカリ金属の塩化物を副成しながら反応が進行する。反応終了後に水を加えて、前記塩化物を溶解するとともに、未反応の化合物(4)を加水分解する。この後、有機層を分取し蒸留などにより溶剤を除去することによって、化合物(5)を得ることができる。溶剤を除去するに先立って、水洗し、脱水剤で乾燥することにより、純度の高い化合物を得ることができる。また必要に応じて溶剤中で再結晶することによっても純度を向上させることができる。

【0066】

反応時に用いる前記の溶剤は、反応の進行を阻害するものでなければ特に制限はない。好ましい溶剤は、ヘキサンやヘプタンなどの脂肪族炭化水素類、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類、ジエチルエーテル、THF、ジオキサンなどのエーテル類、塩化メチレン、四塩化炭素などのハロゲン化炭化

水素類、酢酸エチルなどのエステル類などである。これらの溶剤は単独で用いても、その複数を組み合わせて用いてもよい。より好ましい溶剤はエーテル類であり、THFが最も好ましい。また、化合物(4)と反応する水などの含有量が極力少ない溶剤を用いることが好ましい。

【0067】

溶剤に混合するときの化合物(1)の好ましい割合は、溶剤の重量に基づいて0.05～50重量%である。反応の進行を阻害するほど副成塩の濃度が高くならないようにするための範囲は、50重量%以下である。また、コストに悪影響を与えるほど容積効率を悪くしないための範囲は、0.05重量%以上である。そして、より好ましい割合は、1～10重量%である。化合物(4)の使用量は、化合物(1)に対してモル比3以上とすること以外に制限はないが、後処理工程を考慮すると、大過剰に用いることは望ましくない。なお、この化合物(1)に対する化合物(4)の使用割合は、Tの一部を-Hとする場合にはモル比3よりも小さくてもよい。また、化合物(4)の反応性が低い場合には、その使用割合がモル比3以上であっても、Tの一部が水素である化合物(5)が得られることがある。反応温度は室温でもよく、反応を促進させるために必要に応じて加熱してもよい。または、反応による発熱または好ましくない反応等を制御する目的で、必要に応じて冷却してもよい。

【0068】

この反応は、トリエチルアミン等のアミノ基を有する化合物または塩基性を示す有機化合物を添加することによって、容易に促進させることができる。トリエチルアミン等の添加量は反応を容易に進行させることができれば特に制限はないが、トリエチルアミンの場合を例示すれば、溶剤の重量に基づいて0.005～10重量%程度が好ましく、より好ましくは0.01～3重量%である。

【0069】

得られた化合物(5)と官能基を有する不飽和炭化水素類とをヒドロシリル化反応させることにより化合物(2)を合成することができる。官能基を有する不飽和炭化水素類の不飽和炭化水素基の例は、炭素数2～30のアルケニル、炭素数2～30のアルキニル、炭素数6～10のアリールアルケニル、炭素数6～1

0のアリールアルキニルなどである。更に具体的な例は、ビニル、アリール、イソプロペニル、3-ブテニル、2, 4-ペンタジエニル、ブタジエニル、5-ヘキセニル、ウンデセニル、エチニル、プロピニル、ヘキシニル、シクロペンテニル、シクロヘキセニル、3-シクロヘキセニルエチル、5-ビシクロヘプテニル、ノルボルネニル、4-シクロオクテニル、シクロオクタジエニル、スチリル、スチリルエチル、スチリルオキシ、アリルオキシプロピル、1-メトキシビニル、シクロペンテニルオキシ、3-シクロヘキセニルオキシ、アクリロイル、アクリロイルオキシ、メタクリロイルオキシ、メタクリロイルオキシなどである。但し、官能基を有する不飽和炭化水素類の不飽和炭化水素基は、これらの例に限定されない。

【0070】

エポキシと不飽和炭化水素基とを有する化合物の例は、アリルグリシジルエーテル、2-メチルアリルグリシジルエーテル、グリシジルビニルエーテル、グリシジルベンジルエーテル、グリシジルマレート、グリシジルイタコネート、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、2, 6-ジメチル-2, 3-エポキシ-7-オクテン、1, 2-エポキシ-6-ヘプテン、1, 2-エポキシ-3-ブテン、2-シクロヘキセン-1-グリシジルエーテル、シクロヘキセン-4, 5-ジグリシジカルボキシレート、シクロヘキセン-4-グリシジルカルボキシレート、5-ノルボルネン-2-メチル-2-グリシジルカルボキシレート、エンドシス-2-ビシクロ[2.2.1]-5-ヘプテン-2, 3-ジグリシジルジカルボキシレート、1-メチル-4-イソプロペニルシクロヘキセンオキシド、1, 4-ジメチル-4-ビニルシクロヘキセンオキシド、4-ビニルシクロヘキセンオキシド、ビニルノルボルネンモノオキシド、ジシクロペンタジエンモノオキシドなどである。そして、入手し易さを考慮すると、4-ビニルシクロヘキセンオキシド、アリルグリシジルエーテルおよびグリシジルメタクリレートが好ましい。

【0071】

水酸基と不飽和炭化水素基とを有する化合物の例は、アリルアルコール、3-ブテン-1-オール、3-ブテン-2-オール、エチレングリコールモノビニル

エーテル、エチレングリコールモノアリルエーテル、ジエチレングリコールモノアリルエーテル、グリセリンモノアリルエーテル、トリメチロールエタンモノアリルエーテル、トリメチロールプロパンモノアリルエーテル、ポリエチレングリコールモノアリルエーテル、ポリプロピレングリコールモノアリルエーテル、1-エテニルーシクロブタノール、2-エテニルーシクロブタノール、3-エテニルーシクロブタノール、ビニルフェノール、2-アリルフェノール、4-アリルフェノール、4-アリル-2-メトキシフェノール、4-アリル-2, 6-ジメトキシフェノール、4-(2-プロペニル)-1, 2-ベンゼンジオール、4-(2, 4-ジヒドロキシフェニル)-3-ブテン-2-オンなどである。これらの化合物の水酸基は、炭素数3~30の環状および分岐鎖状のカルボニル類、エステル類、またはエーテル類や、アセタール類、ケタール類、ならびにシリルエーテル類として保護されていてもよい。また入手し易さを考慮すると、これらのうち好ましい化合物は、アリルアルコール、エチレングリコールモノアリルエーテル、グリセリンモノアリルエーテル、トリメチロールプロパンモノアリルエーテル、2-アリルフェノールおよび4-アリルフェノールである。

【0072】

メルカプト基と不飽和炭化水素基とを有する化合物の例は、アリルメルカプタン、2-メチル-2-プロペン-1-チオールなどである。

【0073】

カルボキシル基と不飽和炭化水素基とを有する化合物の例は、(メタ)アクリル酸、クロトン酸、イソクロトン酸、ビニル酢酸、3-ブテン酸、2-メチル-3-ブテン酸、2, 2-ジメチル-3-ブテン酸、2-n-プロピル-3-ペントン酸、4-ペントン酸、3-メチル-4-ペントン酸、2, 2-ジメチル-4-ペントン酸、3, 3-ジメチル-4-ペントン酸、4-ヘキセン酸、5-ヘキセン酸、2, 6-ヘプタジエン酸、7-オクテン酸、8-ノネン酸、9-デセン酸、10-ウンデセン酸、11-ドデセン酸、プロピオル酸、2-ブチン酸、マレイン酸、フマル酸、クロトン酸、アセチレンカルボン酸、2-ビニル安息香酸、3-ビニル安息香酸、4-ビニル安息香酸、4-アリル-2, 3, 5, 6-テトラフルオロ安息香酸などである。なお、(メタ)アクリル酸はアクリル酸とメ

タクリル酸とをしめす。これらの化合物におけるカルボキシル基は、エステル類、トリアルキルシリル類として保護されていてもよい。そして、これらのうち好ましい化合物は、入手し易さを考慮すると、(メタ)アクリル酸、ビニル酢酸、4-ペントン酸、10-ウンデセン酸、4-ビニル安息香酸などである。

【0074】

2-オキサプロパン-1, 3-ジオイル基と不飽和炭化水素基とを有する化合物の例は、アリルこはく酸無水物、イソブチルこはく酸無水物、イソブテニルこはく酸無水物、ビシクロ[2.2.2]オクト-7-エン-2, 3, 5, 6-テトラカルボン酸二無水物、5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸無水物などである。入手し易さを考慮すると、これらのうち好ましい化合物は、アリルこはく酸、5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸無水物などである。

【0075】

パーフルオロアルキルと不飽和炭化水素基とを有する化合物の例は、 $C_2F_5CH_2 = CH_2$ 、 $n-C_4F_9CH_2 = CH_2$ 、 $n-C_6F_{13}CH_2 = CH_2$ 、 $n-C_8F_{17}CH_2 = CH_2$ 、 $n-C_{10}F_{21}CH_2 = CH_2$ 、 $n-C_{12}F_{25}CH_2 = CH_2$ 、 $n-C_{14}F_{29}CH_2 = CH_2$ 、 $n-C_6F_{13}CH_2CH_2CH_2 = CH_2$ 、2, 2, 3, 3, 3-ペントフルオロプロピルメタクリート、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピルメタクリート、2, 2, 3, 3, 4, 4, 4-ヘプタフルオロブチルメタクリート、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5-オクタフルオロペンチルメタクリート、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9-ヘキサデカフルオロノニルメタクリートなどである。

【0076】

トリフルオロプロピル基と不飽和炭化水素基とを有する化合物の例は、2, 2, 2-トリフルオロエチルメタクリート、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロイソプロピルメタクリート、1, 1, 1-トリフルオロ-2-フェニル-3-ブテン-2-オール、 β -ニトロ-4-(トリフルオロメチル)スチレンなどである。

【0077】

シアノ基と不飽和炭化水素基とを有する化合物の例は、アクリロニトリル、アリルシアニド、メタクリロニトリル、クロトノニトリル、3-メチルクロトノニトリル、エチルアクリロニトリル、2-ブテンニトリル、2-メチル-3-ブテンニトリル、4-メチル-3-ペンテンニトリル、5-ヘキセンニトリル、などである。そして、これらのうち好ましい化合物は、入手し易さを考慮するとアクリロニトリル、アリルシアニド、メタクリロニトリルなどである。

【0078】

イソシアナート基と不飽和炭化水素基とを有する化合物の例は、ビニルイソシアナート、アリルイソシアナート、3-イソシアナート-2-メチル-1-プロパン、メタクリロイルイソシアナート、イソシアナートエチルメタクリレート、ビニルベンジルイソシアナート、3-イソシアナート-1-ブテン、3-イソシアナート-3-メチル-1-ブテン、4-イソシアナート-2-メチル-1-ブテン、4-イソシアナート-3、3-ジメチル-1-ブテン、4-イソシアナート-4-メチル-1-ペンテン、5-イソシアナート-1-ペンテンなどである。入手し易さを考慮すると、これらのうち好ましい化合物は、ビニルイソシアナート、アリルイソシアナート、メタクリロイルイソシアナートなどである。

【0079】

(メタ) アクリロイルと不飽和炭化水素基とを有する化合物の例は、(メタ) アクリル酸アリル、(メタ) アクリル酸2-ブテニル、(メタ) アクリル酸3-メチル-3-ブテニル、(メタ) アクリル酸3-メチル-2-ブテニル、(メタ) アクリル酸シクロヘキセニルメチル、(メタ) アクリル酸2-メチル-2-ブロペニル、(メタ) アクリル酸3-ヘプテニル、(メタ) アクリル酸4-ヘキセニル、メタクリル酸2-ヒドロキシエチルとビニルシクロヘキセンモノエポキシドとの1:1の付加物などである。なお、(メタ) アクリロイルはアクリロイルとメタクリロイルとを示す。このようなアクリル系化合物は、例えば(メタ) アクリル酸クロライドとアルケニルアルコールとの反応、(メタ) アクリル酸アルキルとアルケニルアルコールとのエステル交換反応、イソシアネート基含有アクリル系モノマーとアルケニルアルコールとの付加反応などによって合成することができる。

【0080】

アルキレンオキシと不飽和炭化水素基を有する化合物は、日本油脂株式会社等より一般に市販されている。例えば、ポリエチレングリコールモノアリルエーテルの例は、ユニオックスPKA-5001、PKA-5002、PKA-5003、PKA-5004、PKA-5005などである。メトキシポリエチレングリコールアリルエーテルの例は、ユニオックスPKA-5006、PKA-5007、PKA-5008、PKA-5009、PKA-5010などである。ポリプロピレングリコールモノアリルエーテルの例は、ユニセーフPKA-5014である。ポリエチレングリコール-ポリプロピレングリコールアリルエーテルの例は、ユニセーフPKA-5011、PKA-5012、PKA-5013などである。市販品がない場合は、ポリアルキレングリコールまたはそのモノエーテル化合物に水素化ナトリウムを反応させてナトリウムアルコラートとし、次いでこれにアリルブロマイドを作用させることにより、アルキレンオキシ基を有するアリルエーテルを得ることができる。

【0081】

上記の官能基を有する不飽和炭化水素類から1つを選んで化合物(5)と反応させれば、同一の官能基を有する化合物(2)が得られる。少なくとも2つの異なる官能基を有する化合物(2)を合成するには、官能基を有する不飽和炭化水素類を少なくとも2つ用いて化合物(5)と反応させればよい。このとき、官能基を有する不飽和炭化水素類の反応性の違いを考慮して、それらを混合物として1度に反応させるか、または1つずつ逐次的に反応させる。逐次的に反応せるときには、官能基の反応性が邪魔になる場合があるが、そのときにはトリメチルシリルなどの保護基を用いてあらかじめ官能基を保護すればよい。

【0082】

化合物(5)と官能基を有する不飽和炭化水素類とのヒドロシリル化反応に用いる溶剤は、反応の進行を阻害しないものであれば特に制限はない。好ましい溶剤は、ヘキサンやヘプタンなどの炭化水素系溶剤、ベンゼンやトルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶剤、ジエチルエーテル、テトラハイドロフラン(THF)、ジオキサン等のエーテル系溶剤、塩化メチレン、四塩化炭素等のハロゲン

化炭化水素系溶剤、酢酸エチル等のエステル系溶剤等である。これらの溶剤は単独で使用しても、その複数を組合わせて使用してもよい。これらの溶剤の中でも、芳香族炭化水素系溶剤、その中でもトルエンが最も好ましい。

【0083】

化合物(5)と官能基を有する不飽和炭化水素類とを反応させるとき、溶剤は必ずしも必要ではないが、使用する場合には溶剤に対する化合物(5)の好ましい割合は、溶剤の重量に基づいて0.05～80重量%である。より好ましい割合は30～70重量%である。化合物(5)に対する官能基を有する不飽和炭化水素類の使用割合は、目的によって異なる。3個の $-Si(R^1)(R^2)-H$ のすべてに反応させる場合には、収率を高めるために好ましい割合は、化合物(5)に対してモル比3以上である。異なる官能基を導入する場合でも、 $-Si(R^1)(R^2)-H$ を残さないようにするには、その合計使用量の割合をモル比3以上にしなければならない。そして、一部の $-Si(R^1)(R^2)-H$ を残すときには、官能基を有する不飽和炭化水素類の合計の使用割合を化合物(5)に対してモル比3より小さくすればよい。化合物(5)における $Si(R^1)(R^2)-H$ が3個に満たない場合には、その個数に合わせて上記と同様に配慮すればよい。

【0084】

反応温度は室温でもよい。反応を促進させるために必要に応じて加熱してもよい。反応による発熱または好ましくない反応等を制御するために必要であれば、冷却してもよい。必要であれば、ヒドロシリル化触媒を添加することによって、反応をより容易に進行させることができる。好ましいヒドロシリル化触媒の例は、カールステッド(Karstedt)触媒、スパイラー(Spier)触媒、ヘキサクロロプラチニック酸などであり、これらは一般的によく知られた触媒である。

【0085】

これらのヒドロシリル化触媒は、反応性が高いので少量添加すれば十分反応を進めることができる。通常、含有する遷移金属がヒドロシリル基に対して $10^{-9} \sim 1$ モル%となる範囲で使用すればよい。好ましい添加量は $10^{-7} \sim 10^{-3}$ モル%である。反応を進行させることができ、容認できる時間内で終了させる

ために必要な触媒添加量は、含有遷移金属がヒドロシリル基に対して 10^{-9} モル%以上となる量である。製造コストを低く抑えることを考慮すれば、添加触媒量は含有遷移金属がヒドロシリル基に対して 1 モル%以下である方がよい。

【0086】

化合物（1）を用いて化合物（2）を製造する別の方法は、化合物（1）と化合物（6）を反応させる方法である。ただ、化合物（6）を用いる場合には、官能基の種類が限られる。



式（6）におけるZは式（3）におけるZの範囲から選択される基であるが、その範囲は式（3）におけるZよりも限定される。化合物（6）は市販品と入手することもできるが、市販されていない場合でも、ハロゲン化シランをグリニヤール試薬と反応させる等の公知技術により合成することができる。化合物（6）が市販品として入手可能の場合にはこの方法が有利である。この反応は、基本的には、化合物（1）と化合物（4）との反応と全く同じようにして実施することができる。化合物（6）の好ましい使用量も、反応の収率を高めるために、化合物（1）に対してモル比3以上である。化合物（1）に対して1つの化合物（6）を反応させれば、同一の官能基を有する化合物（2）が得られる。少なくとも2つの異なる官能基を有する化合物（2）を合成するには、少なくとも2つの化合物（6）を反応させればよい。このとき、化合物（6）の反応性の違いを考慮して、それらを混合物として同時に反応させるか、または1つずつ逐次的に反応させる。逐次的に反応させるときには、官能基の反応性が邪魔になる場合があるが、そのときにはトリメチルシリルなどの保護基を用いてあらかじめ官能基を保護すればよい。少なくとも2つの化合物（6）を用いる場合には、その合計使用量を化合物（1）に対してモル比3以上とする。このモル比が3より小さいとき、または化合物（6）の反応性が低いときは、Yの一部が水素の化合物（1）が得られる。

【0087】

化合物(6)の例は、アセトキシエチルジメチルクロロシラン、3-アセトキシプロピルジメチルクロロシラン、3-(トリメチルシリキシ)プロピルジメチルクロロシラン、10-(カルボメトキシ)デシルジメチルクロロシラン、クロロメチルジメチルクロロシラン、クロロメチルメチルクロロシラン、ジクロロメチルジメチルクロロシラン、ビス(クロロメチル)メチルクロロシラン、ブロモメチルジメチルクロロシラン、3-クロロプロピルジメチルクロロシラン、4-クロロブチルジメチルクロロシラン、11-ブロモウンデシルジメチルクロロシラン、[(クロロメチル)フェニルエチル]ジメチルクロロシラン、3-シアノプロピルジメチルクロロシラン、3-シアノプロピルジイソプロピルクロロシラン、ビニルジメチルクロロシラン、アリルジメチルシラン、5-ヘキセニルジメチルクロロシラン、7-オクテニルジメチルクロロシラン、10-ウンデセニルジメチルクロロシラン、ビニルフェニルメチルクロロシラン、ビニルジフェニルクロロシラン、フェニルエチルジイソプロピルクロロシラン、トリビニルクロロシラン、メターアリルフェニルプロピルジメチルクロロシラン、[2-(3-シクロヘキセニル)エチル]ジメチルクロロシラン、5-ノルボルネン-2-イル(エチル)ジメチルクロロシラン、3-イソシアナートプロピルジメチルクロロシラン、3-メタクリロキシプロピルジメチルクロロシラン、(3,3,3-トリフルオロプロピル)ジメチルクロロシラン、3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニルジメチルクロロシラン、ペンタフルオロフェニルジメチルクロロシラン、ペンタフルオロフェニルプロピルジメチルクロロシラン、1H,1H,2H,2H-パーフルオロデシルジメチルクロロシラン、1H,1H,2H,2H-パーフルオロオクチルジメチルクロロシランなどである。

【0088】

重合性の基を有する化合物(2)は、ラジカル重合法、アニオン重合法、カチオン重合法、メタルイニシエーティッド重合法などの一般的な方法によって重合体にすることができる。このとき他のモノマーと共に重合させてもよい。共重合体においては、化合物(2)に由来する構成単位の配置形態は、ランダム、ブロック、交互などのいずれであってもよい。他のポリマーに化合物(2)をグラフト

重合させることもできる。

【0089】

【実施例】

以下、実施例を挙げて本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例によって制限されない。実施例における化学式において、*P_h*はフェニルであり、*M_e*はメチルであり、*i-P_r*はイソプロピルであり、*i-B_u*はイソブチルであり、TMSはトリメチルシリルである。なお、合成例および実施例においては、テトラヒドロフラン（THF）を溶剤とするゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）によって平均分子量を測定した。

【0090】

実施例1

＜化合物（1-1）の製造＞

還流冷却器、温度計、滴下漏斗を取り付けた内容積1リットルの4つ口フラスコに、フェニルトリメトキシシラン（9.9g）、水酸化ナトリウム（10g）、および2-プロパノール（500ml）を仕込んだ。マグネチックスターラーで攪拌しながら、室温下でイオン交換水（11g）を約2分間で滴下した。その後、2-プロパノールが還流する温度までオイルバスにより加熱した。還流開始から1.5時間攪拌を継続して反応を完結させた。その後、フラスコをオイルバスより引き上げ、室温で1晩静置して、生成物を完全に析出させた。孔径0.1μmのメンブランフィルターを備えた加圧濾過器を用いて、析出した生成物を濾過した。次いで、得られた固体物を2-プロパノールで1回洗浄し、減圧乾燥機にて70℃、4時間乾燥を行い、6.6gの白色粉末状の固体物を得た。

【0091】

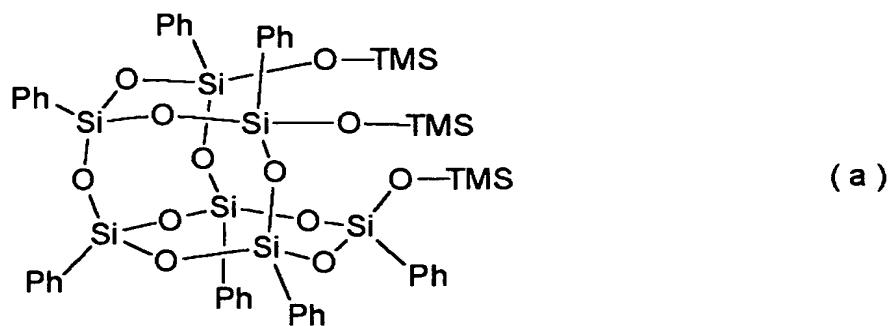
＜化合物（1-1）の構造確認＞

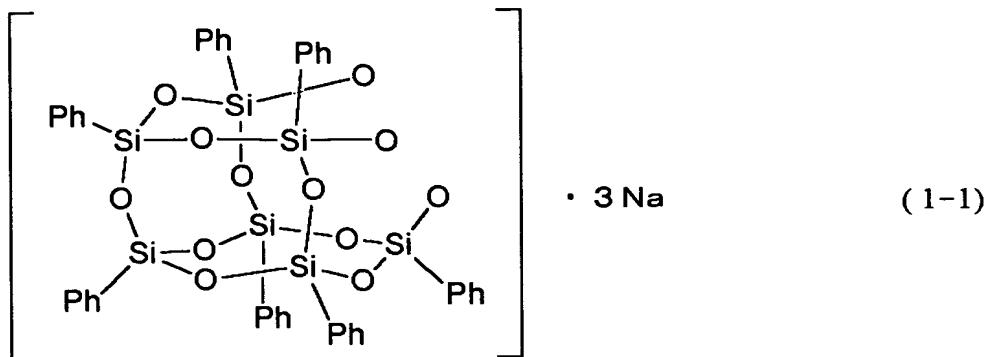
滴下漏斗、還流冷却器、温度計を取り付けた内容積50mlの4つ口フラスコに、上記の白色粉末状の固体物（1.2g）、THF（12g）、およびトリエチルアミン（1.8g）を仕込み、乾燥窒素にてシールした。マグネチックスターラーで攪拌しながら、室温でクロロトリメチルシラン（2.3g）を約1分間で滴下した。滴下終了後、室温で更に3時間攪拌を継続して反応を完結させた。

ついで、純水（10 g）を投入して、副成した塩化ナトリウムを溶解し、未反応のクロロトリメチルシランを加水分解した。このようにして得られた反応混合物を分液漏斗に移して有機層と水層とに分離し、得られた有機層をイオン交換水を用いて洗浄液が中性になるまで水洗を繰り返した。この有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥し、ロータリーエバポレーターで減圧濃縮して、1.2 g の白色粉末状の固体を得た。

【0092】

得られた白色粉末状の固体を用いて、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）、¹H-NMR、²⁹Si-NMR、IR分析により、構造解析を行った。GPCチャートから白色粉末状の固体は単分散性を示し、その分子量はポリスチレン換算で重量平均分子量900、純度98重量%であることが確認された。¹H-NMRチャートから、フェニル基とトリメチルシリル基が7:3の積分比で存在することが確認された。²⁹Si-NMRチャートから、フェニル基を有しT構造に由来するピークが1:3:3の比で3つ、トリメチルシリル基に由来するピークが11.66 ppmに1つ存在することが確認された。KBr錠剤法により測定したIRスペクトルから、得られた白色粉末状の固体のスペクトルは、1430, 1590 cm⁻¹にSi-Phの変角振動、1960~1760 cm⁻¹に置換ベンゼン環の倍振動、1200~950 cm⁻¹にSi-O-Siの伸縮振動、1250 cm⁻¹にSi-CH₃の振動にそれぞれ帰属される吸収が確認され、式(a)の構造を支持していた。従って、トリメチルシリル化される前の化合物は、式(1-1)の構造であると判断される。





【0093】

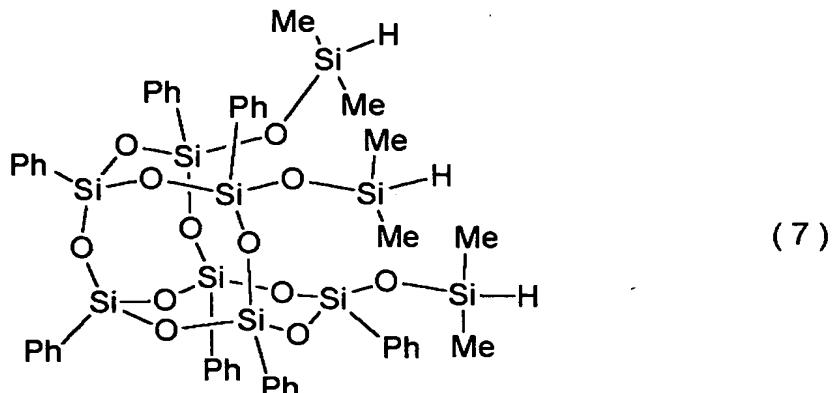
実施例2

<ヒドロシリル基含有シリセスキオキサン誘導体の製造(1)>

滴下漏斗、温度計、攪拌機を備えた内容積3リットルの反応容器に、実施例1と同様にして製造した化合物(1-1)(249g)、およびトルエン(200m1)を仕込み、乾燥窒素にてシールした。クロロジメチルシラン(142g)を攪拌しながら約50分間で滴下した。この間、溶液温度が20~40℃に保たれるようにした。滴下終了後、溶液温度が65℃になるように加熱し、65℃に到達してから3時間攪拌を継続した。溶液温度が50℃以下になるまで冷却した後、イオン交換水(230g)を約10分間で滴下した。滴下終了後、10分間攪拌した後、分液漏斗に移し有機層と水層を分離した。このようにして得られた有機層を、イオン交換水各200gで3回水洗を繰り返した後、共沸脱水にて水分を除去した。その後、減圧濃縮して242gの白色固体を得た。

【0094】

このようにして得られた白色固体について、KBr錠剤法により赤外吸収スペクトル分析を行ったところ、 2134 cm^{-1} にSi-H伸縮に基づく吸収を確認した。また重クロロホルムを溶剤とし、テトラメチルシランを内部標準物質として $^{29}\text{Si-NMR}$ 分析を行ったところ、-2.76 ppmにジメチルシリル基のシグナルを確認した。更にGPCによりポリスチレン換算平均分子量を測定したところ、数平均分子量が850、重量平均分子量が860であった。以上のデータは式(7)の構造を示唆している。



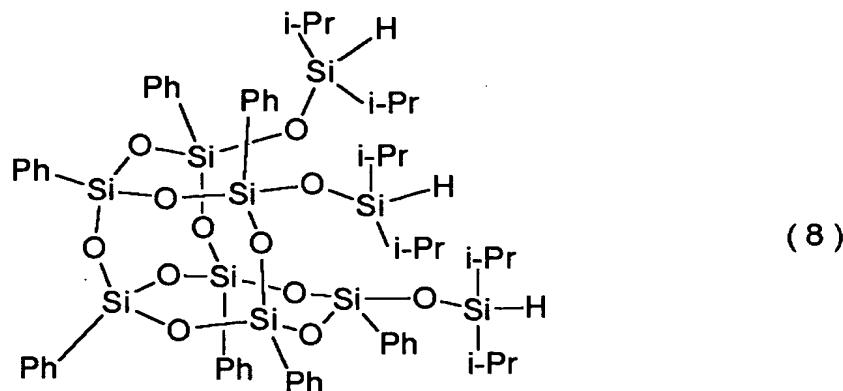
【0095】

実施例3

<ヒドロシリル基含有シルセスキオキサン誘導体の製造（2）>

滴下漏斗、温度計、窒素導入管を備えた内容積50m¹の反応容器に、化合物(1-1)(1.0g)、THF(10g)、およびトリエチルアミン(0.9g)を仕込み、乾燥窒素にてシールした。溶液温度を15~17°Cに保ち、攪拌しながらクロロジイソプロピルシラン(2.3g)を約10秒間で滴下した。滴下終了後、15°Cで3時間攪拌を継続した。溶液温度を30°C以下に維持しながら、この反応液にイオン交換水(10g)を約1分間で滴下した。滴下終了後10分間攪拌した後、分液漏斗に移して有機層と水層を分離した。このようにして得られた有機層をイオン交換水各10g用いて3回水洗した。この有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、減圧下で濃縮して1.1gの白色固体を得た。

このようにして得られた白色固体について、KBr錠剤法により赤外吸収スペクトル分析を行ったところ、2116cm⁻¹にSi-H伸縮に基づく吸収を確認した。また重クロロホルムを溶剤とし、テトラメチルシランを内部標準物質として²⁹Si-NMR分析を行ったところ、6.22ppmにジイソプロピルシリル基のシグナルを確認した。更にGPCによりポリスチレン換算平均分子量を測定したところ、数平均分子量が970、重量平均分子量が1030であった。以上のデータは式(8)の構造を示唆している。

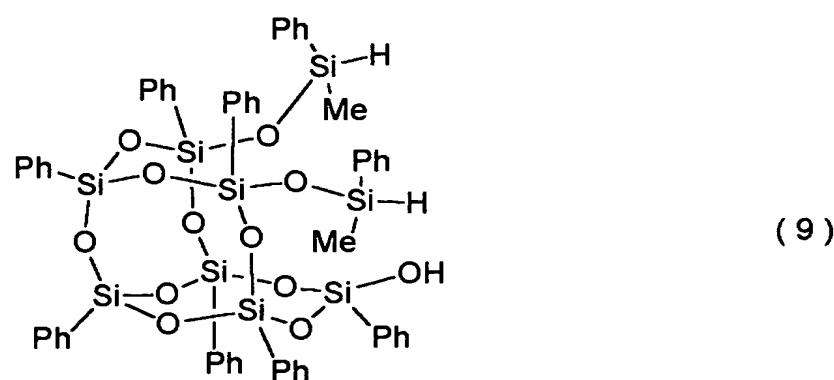


【0096】

実施例4

<ヒドロシリル基含有シルセスキオキサン誘導体の製造（3）>

クロロジイソプロピルシランに替えて、メチルフェニルクロロシラン（0.5 g）を用いた以外は、実施例3と同様にして無色透明の粘調な液体1.0 gを得た。この粘調な液体について液膜法による赤外線吸収スペクトル分析を行って、 3605 cm^{-1} にSi-OH基の伸縮振動、 2145 cm^{-1} にSi-H伸縮振動の吸収を確認した。重クロロホルムを溶剤、テトラメチルシランを内部標準物質として $^{29}\text{Si-NMR}$ 分析を行って、-10.64 ppm、および-10.75 ppmにメチルフェニルシリル基のシグナルを、-69.31 ppmにSiO₂/2(OH)のシグナルを確認した。GPCによりポリスチレン換算平均分子量を測定したところ、数平均分子量が880、重量平均分子量は890であった。以上のデータは式（9）の構造を示唆している。



【0097】

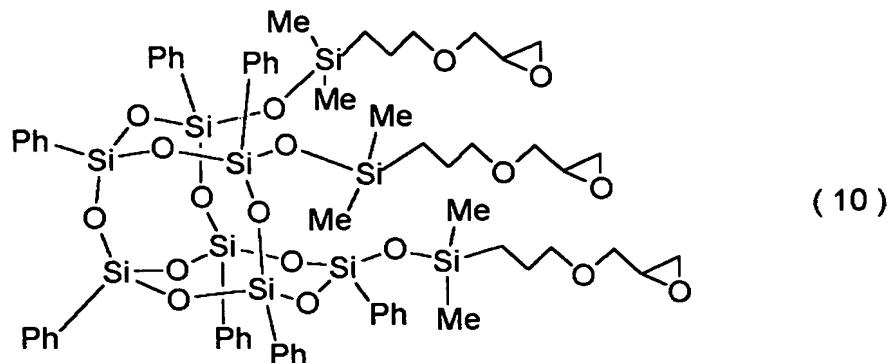
実施例5

<グリシジル基含有シリセスキオキサン誘導体の製造(1)>

温度計、滴下漏斗および還流冷却器を備えた内容積200m1の3つ口フラスコに、実施例2で得られた化合物(7)(44.2g)、アリルグリシジルエーテル(27.6g)、およびトルエン(72.0g)を仕込み、乾燥窒素にてシールした。マグネチックスターラーで攪拌しながら、溶液温度が70℃になるまで加熱した後、マイクロシリングでカールステッド触媒(60.0μl)を添加した。更に3時間攪拌した後、サンプリングして赤外吸収スペクトル分析を行った。Si-H基に由来する 2134 cm^{-1} のピークが消失していることを確認して、反応の終点とした。得られた反応混合物を、ロータリーエバポレーターをもちいて減圧濃縮した。得られた残渣を、メチルアルコール(176g)および粉末活性炭(和光純薬工業社製；0.58g)とともに、室温で2時間攪拌した。この溶液から粉末活性炭を濾過して得られたメチルアルコール溶液を減圧下で濃縮し、無色透明の固体56.5gを得た。

【0098】

このようにして得られた無色透明の固体について、重クロロホルムを溶剤とし、テトラメチルシランを内部標準として、 $^1\text{H-NMR}$ 分析を行った結果、Si-H基に由来するピークの消失、グリシジル基に相当するピークを確認した。更に $^{29}\text{Si-NMR}$ 分析を行って、3.81ppmにジメチルグリシジルシリル基のシグナルを確認した。またGPCによりポリスチレン換算平均分子量を測定したところ、数平均分子量が1110、重量平均分子量が1140であった。以上のデータは、得られた無色透明の固体が式(10)で示されるグリシジル基含有シリセスキオキサン誘導体であることを示唆している。



【0099】

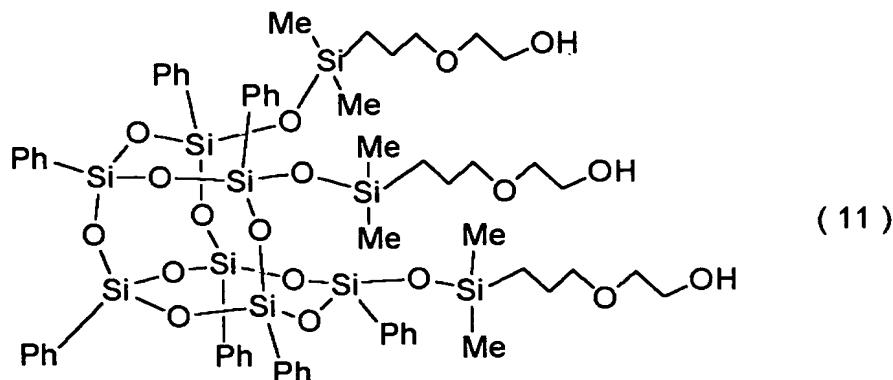
実施例6

<ヒドロキシル基含有シリセスキオキサン誘導体の製造（1）>

実施例5と同様の反応装置を用い、これに化合物（7）（50.0 g）、エチレンジリコールモノアリルエーテル（27.7 g）、およびトルエン（77.7 g）を仕込み、乾燥窒素でシールした。マグネットックスターラーで攪拌しながら、マイクロシリンジでカールステッド触媒（ $14\ \mu l$ ）を室温にて添加した。更に3時間攪拌した後、サンプリングして赤外吸収スペクトル分析を行い、Si-H基に由来する 2130 cm^{-1} のピークが消失していることを確認して、反応の終点とした。実施例5と同様にメチルアルコールに溶解して活性炭による精製処理を行い、最終的に無色透明の固体65.0 gを得た。

【0100】

この無色透明の固体についてKBr錠剤法により赤外吸収スペクトル分析した結果、 3450 cm^{-1} にヒドロキシル基のO-H伸縮振動による吸収を確認した。また重クロロホルムを溶剤とし、テトラメチルシランを内部標準として $^1\text{H-NMR}$ 分析を行ない、 2.7 ppm にOH基のシグナルを確認した。更にGPC分析を行ったところ、数平均分子量は1250、重量平均分子量は1390であった。以上のデータは、得られた無色透明の固体が式（11）で示されるヒドロキシル基含有シリセスキオキサン誘導体であることを示唆している。



【0101】

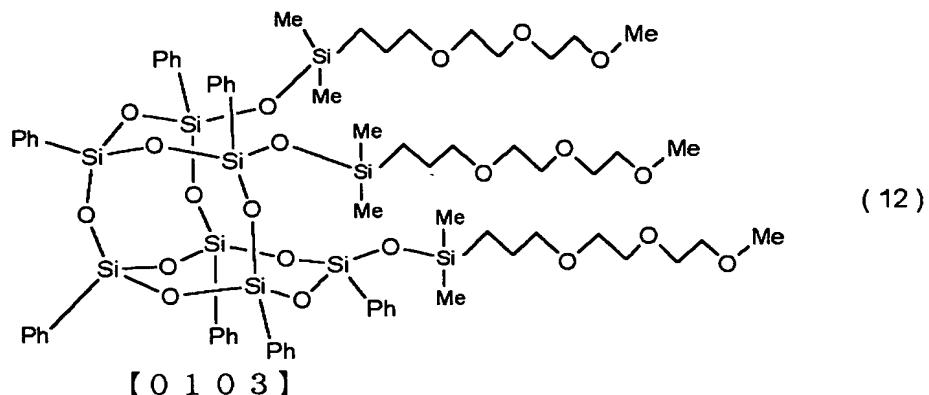
実施例7

<アルキレンオキシ基含有シルセスキオキサン誘導体の合成>

温度計、攪拌子、滴下漏斗および還流冷却器を備えた内容積100m¹の3つ口フラスコに、3-(2-(2-メトキシエトキシ)-エトキシ)-プロペン(27.7g)、およびトルエン(26.0g)を仕込み、乾燥窒素でシールした。マグネチックスターラーで攪拌を行いながら、オイルバスにて内液温度を65℃に加熱した。そして、マイクロシリングでカールステッド触媒(26μl)を添加した後、実施例2で得られた化合物(7)(14.0g)、トルエン(26.0g)の混合溶液を滴下漏斗より滴下した。滴下終了後2時間攪拌した。その後、サンプリングして赤外吸収スペクトル分析を行い、Si-H基に由来する2134cm⁻¹のピークが消失していることを確認して、反応の終点とした。ついで、実施例5と同様にして後処理を行い、粘調な液体17.0gを得た。

【0102】

この液体について、重クロロホルムを溶剤とし、テトラメチルシランを内部標準として¹H-NMR分析を行ない、3.3ppmに-OCH₃基のシグナルを確認した。更にGPC分析を行ったところ、数平均分子量は1290、重量平均分子量は1330であった。以上のデータは、得られた粘調な液体が式(12)で示されるアルキレンオキシ基含有シルセスキオキサン誘導体であることを示唆している。



実施例 8

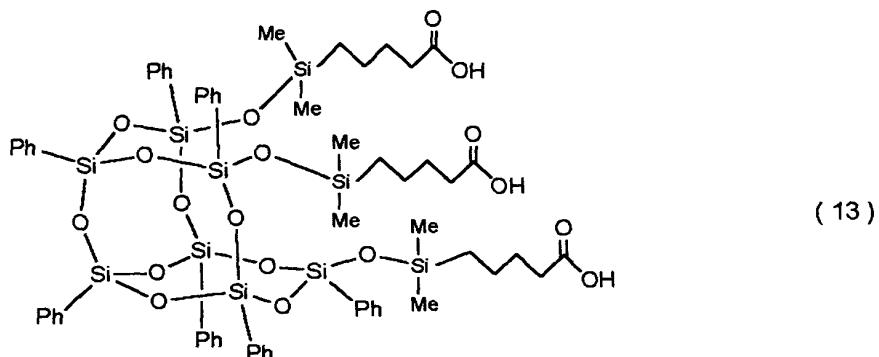
カルボキシル基含有シリセスキオキサン誘導体の製造

温度計、滴下漏斗および還流冷却器を備えた内容積2.5 mlの二口フラスコに、化合物(7)(4.4 g)、4-ペンテン酸トリメチルシリルエステル(2.3 g)、およびトルエン(6.7 g)を仕込み、乾燥窒素でシールした。マグネチックスターラーで攪拌しながら、溶液温度が80°Cになるまで加熱した後、マイクロシリンジでカールステッド触媒(3.9 μl)を添加した。触媒を添加すると発熱が認められ、反応の開始が確認された。更に1時間攪拌した後サンプリングして赤外線吸収スペクトル分析を行ない、Si-H基に由来する2134 cm⁻¹のピークが消失していることを確認して反応の終点とした。次いで反応液を室温まで冷却した後、ロータリーエバポレーターを用いて減圧濃縮した。得られた残渣にメチルアルコール(4.2 g)を加え、マグネチックスターラーを用いて室温で5時間攪拌した。このメチルアルコール溶液を濾過して得られた溶液を減圧下で濃縮し、うす茶色の固体5.1 gを得た。このうす茶色の固体をTHF(4.0 g)に溶解し、ノルマルヘプタン(150 g)で再沈殿精製を行うことによって白色固体3.6 gを得た。

[0 1 0 4]

この白色固体について、重クロロホルムを溶剤とし、テトラメチルシランを内部標準として¹H-NMR分析を行った結果、Si-H基に由来する4.98 ppmのピークの消失、およびカルボキシリル基に相当する10.46 ppmのブロードなピークを確認した。¹³C-NMR分析を行った結果、カルボキシリル基に相当する180.40 ppmのピークを確認し、更にトリメチルシリル基に相当す

るピークが消失していることを確認した。GPC分析の結果では、数平均分子量は1260、重量平均分子量は1300であった。以上のデータは、得られた白色の固体が式(13)で示されるカルボキシル基含有シリセスキオキサン誘導体であることを示唆している。



【0105】

実施例9

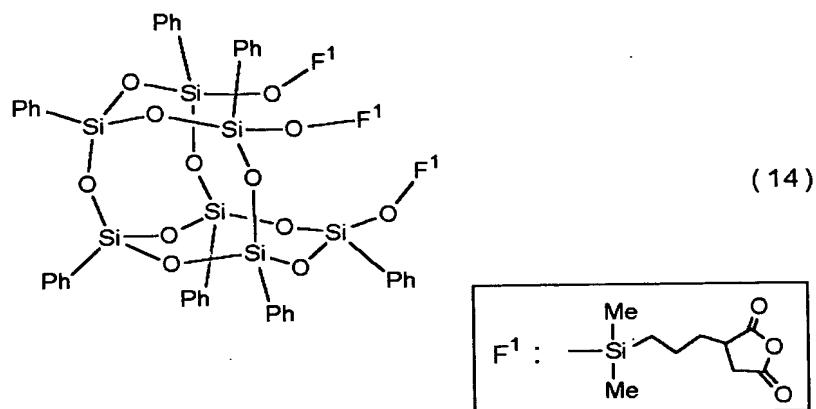
<カルボン酸無水物基含有シリセスキオキサン誘導体の製造>

実施例7と同様の反応装置を用い、これに化合物(7)(4.4g)、アリルコハク酸無水物(2.3g)、およびトルエン(6.7g)を仕込み、乾燥窒素でシールした。マグネットスターラーで攪拌しながら、溶液温度が80℃になるまで加熱した後、マイクロシリングでカールステッド触媒(3.9μl)を添加した。触媒を添加すると発熱が認められ、反応の開始が確認された。更に1時間攪拌した後サンプリングして赤外線吸収スペクトル分析を行ない、Si-H基に由来する 2134 cm^{-1} のピークが消失していることを確認して反応の終点とした。次いで反応液を室温まで冷却した後、ロータリーエバポレーターを用いて減圧濃縮した。得られた残渣にメチルアルコール(4.2g)を加え、マグネットスターラーを用いて室温で15時間攪拌した。このメチルアルコール溶液を濾過して得られた溶液を減圧下で濃縮し、うす茶色の固体5.1gを得た。

【0106】

このうす茶色の固体について、重クロロホルムを溶剤とし、テトラメチルシリコンを内部標準として $^{13}\text{C-NMR}$ 分析を行った結果、置換コハク酸無水物に相当

するピークを170.44 ppmおよび174.04 ppmに確認した。更にGPC分析を行ったところ、数平均分子量は1350、重量平均分子量は1430であった。以上のデータは、得られたうす茶色の固体が式(14)で示されるカルボン酸無水物基含有シルセスキオキサン誘導体であることを示唆している。



【0107】

実施例10

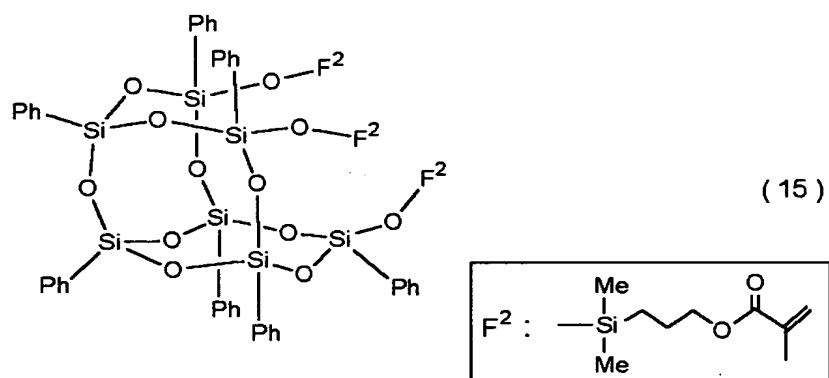
<メタクリリオキシ基含有シルセスキオキサン誘導体の製造>

滴下漏斗、攪拌機、および温度計を備えた内容積2リットルの反応容器に、化合物(7)(60g)、THF(1.2リットル)、およびトリエチルアミン(24g)を仕込み、乾燥窒素にてシールした。メタクリロキシプロピルジメチルクロロシラン(52.8g)を、攪拌しながら約10秒間で滴下した。このとき溶液温度を20~25℃に保った。滴下終了後3.5時間攪拌を続けた。次いで、飽和食塩水(200g)を溶液温度が25℃以下に保たれるようにゆっくりと滴下した。そして、トルエン(3リットル)を加えて抽出し、有機層と水層を分離した。得られた有機層をイオン交換水で繰り返し水洗して、pHを中性にした。この有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、ロータリーエバポレーターで減圧濃縮して、99gの白色固体を得た。得られた白色固体をメチルアルコール(800g)から再結晶を行って、62gの白色固体を得た。

【0108】

得られた白色固体について、KBr錠剤法により赤外吸収スペクトル分析を行って、 1719 cm^{-1} にC=O伸縮に基づく吸収を確認した。重クロロホルム

を溶剤とし、テトラメチルシランを内部標準物質として ^{29}Si -NMR分析を行って、11.50 ppmにメタクリロキシプロピルジメチルシリル基のピークを確認した。GPCによりポリスチレン換算平均分子量を測定した結果、数平均分子量 (M_n) が1210、重量平均分子量 (M_w) が1220であった。以上のデータは、得られた白色固体が、式(15)で示されるメタクリルオキシ基含有シルセスキオキサン誘導体であることを示唆している。



【0109】

実施例 1 1

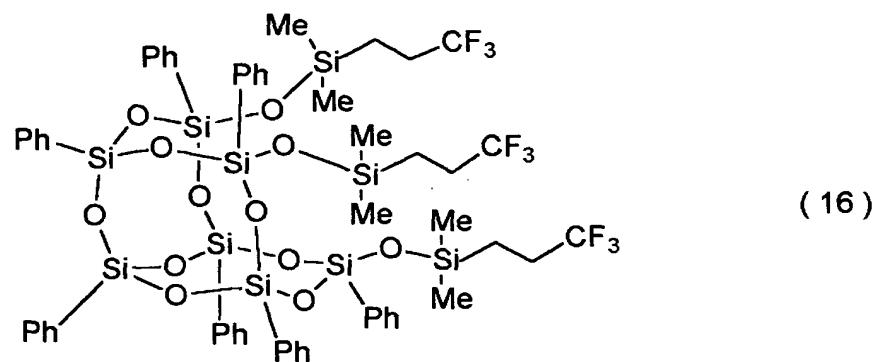
<3, 3, 3-トリフルオロプロピル基含有シルセスキオキサン誘導体の製造>

滴下漏斗および温度計を備えた内容積50mlの反応容器に、化合物(7) (2.0g)、THF (20.0g)、およびトリエチルアミン (1.8g) を仕込み、乾燥窒素にてシールした。マグネチックスターラーで攪拌しながら、溶液温度20~30℃下で、3, 3, 3-トリフルオロプロピルジメチルクロロシラン (5.0g) を約1分間で滴下した。滴下終了後、2.5時間攪拌を続けた。次いでイオン交換水 (10g) をゆっくりと滴下した。反応混合物を有機層と水層に分離し、有機層をイオン交換水で繰り返し水洗して中性とした。得られた有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、ロータリーエバポレーターで減圧濃縮して2.3gの白色固体を得た。

【0110】

得られた白色固体について、KBr錠剤法により赤外吸収スペクトル分析を行って、1210 cm⁻¹にC-F伸縮に基づく吸収を確認した。重クロロホルム

を溶剤とし、テトラメチルシランを内部標準物質として¹³C-NMR分析を行って、128.0 ppmにCF₃基の4本に分裂したシグナルを確認した($J_{CF} = 276\text{ Hz}$)。²⁹Si-NMR分析を行って、11.03 ppmに3,3,3-トリフルオロプロピルジメチルシリル基のピークを確認した。GPCによりポリスチレン換算平均分子量を測定した結果、数平均分子量は1220、重量平均分子量は1380であった。以上のデータは、得られた白色固体が式(16)で示される3,3,3-トリフルオロプロピル基含有シルセスキオキサン誘導体であることを示唆している。



【0111】

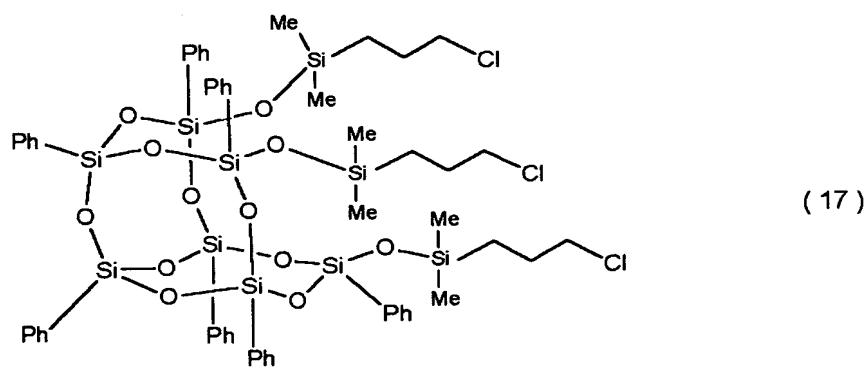
実施例12

<3-クロロプロピル基含有シルセスキオキサン誘導体の製造>

滴下漏斗および温度計を備えた内容積100mlの反応容器に、化合物(7)(5.0g)、THF(50.0g)、トリエチルアミン(2.5g)を仕込み、乾燥窒素にてシールした。マグネチックスターラーで攪拌しながら、溶液温度25~40℃下で、3-クロロプロピルジメチルクロロシラン(7.7g)を約2分間で滴下した。滴下終了後、2.5時間攪拌を続けた。次いでイオン交換水(30g)をゆっくりと滴下した。反応混合物を有機層と水層に分離し、有機層をイオン交換水で繰り返し水洗して中性とした。得られた有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥し、ロータリーエバボレーターで減圧濃縮した。得られた残渣をメチルアルコールから再結晶し、4.5gの白色固体を得た。

【0112】

得られた白色固体について KBr 錠剤法により赤外吸収スペクトル分析を行ったところ、 793 cm^{-1} に C-C 1 伸縮に基づく吸収を確認した。また重クロロホルムを溶剤とし、テトラメチルシランを内部標準物質として $^1\text{H-NMR}$ 分析を行い、3.5 ppm に $-\text{CH}_2\text{Cl}$ 1 基の 3 本に分裂したシグナルを確認した (δ : 3.5 ppm, t, 6.0 H, CH_2Cl)。 $^{29}\text{Si-NMR}$ 分析を行い、11.52 ppm に 3-クロロプロピルジメチルシリル基のピークを確認した。GPC によりポリスチレン換算平均分子量を測定し、数平均分子量 930、重量平均分子量 970 を得た。以上のデータは、白色固体が式(17)で示される 3-クロロプロピル基含有シリセスキオキサン誘導体であることを示唆している。



【0113】

実施例 13

<化合物(1-2)の製造>

還流冷却器、温度計、滴下漏斗を取り付けた内容積 1 リットルの 4 つ口フラスコに、トリフルオロプロピルトリメトキシシラン (100 g)、THF (500 ml)、イオン交換水 (10.5 g) および水酸化ナトリウム (7.9 g) を仕込み、マグネチックスターラーで攪拌しながら、室温から THF が還流する温度までオイルバスにより加熱した。還流開始から 5 時間攪拌を継続して反応を完結させた。その後、フラスコをオイルバスから引き上げ、室温で 1 晩静置した後、再度オイルバスにセットし固体が析出するまで定圧下で加熱濃縮した。析出した生成物は孔径 0.5 μm のメンブランフィルターを備えた加圧濾過器を用いて濾

過した。次いで、得られた固形物をT H Fで1回洗浄し、減圧乾燥機にて80°C・3時間乾燥を行い、74gの白色粉末状の固形物を得た。

【0114】

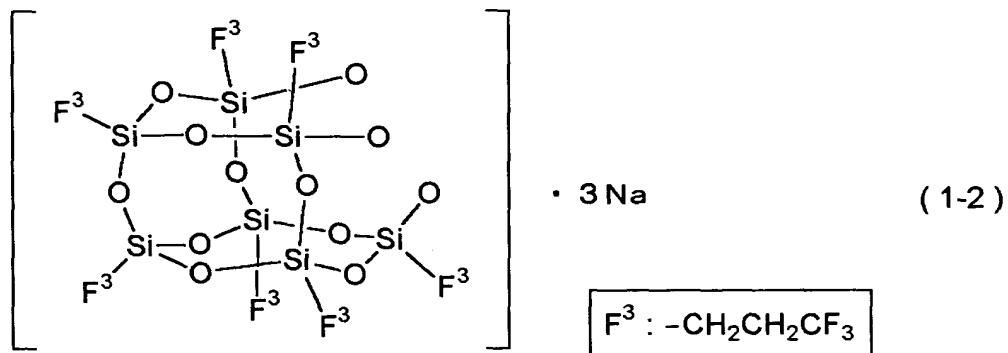
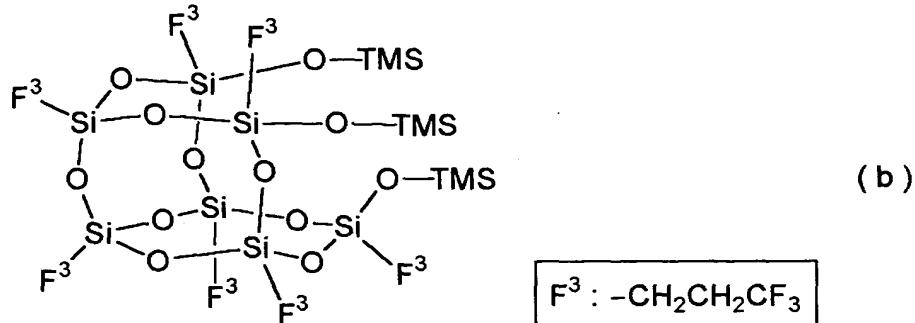
<化合物(1-2)の構造確認>

滴下漏斗、還流冷却器、温度計を取り付けた内容積50m1の4つ口フラスコに、上記の白色粉末状の固形物(1.0g)、T H F(10g)、およびトリエチルアミン(1.0g)を仕込み、乾燥窒素にてシールした。マグネチックスターで攪拌しながら、室温でクロロトリメチルシラン(3.3g)を約1分間で滴下した。滴下終了後、室温で更に3時間攪拌を継続して反応を完結させた。ついで、実施例1の化合物(1-1)の構造確認における場合と同様に処理して、0.9gの白色粉末状の固形物を得た。

【0115】

得られた白色粉末状の固形物について、G P C、¹H-NMR、²⁹Si-NMR、および¹³C-NMRにより構造解析を行った。G P Cチャートから白色粉末状の固形物は単分散性を示し、その分子量はポリスチレン換算で重量平均分子量1570、純度98重量%であることが確認された。¹H-NMRチャートから、トリフルオロプロピル基とトリメチルシリル基が7:3の積分比で存在することが確認された。²⁹Si-NMRチャートから、トリフルオロプロピル基を有しT構造に由来するピークが1:3:3の比で3つ、トリメチルシリル基に由来するピークが12.11ppmに1つ存在することが確認された。¹³C-NMRチャートでも131~123ppm、28~27ppm、6~5ppmにトリフルオロプロピル基に由来するピークが存在し、1.4ppmにトリメチルシリル基に由来するピークが存在することが確認された。これらの値は、構造解析の対象である白色粉末状の固形物が式(b)の構造を有することを示している。従って、トリメチルシリル化される前の化合物は、式(1-2)の構造であると判断される。

【0116】



【0117】

実施例14

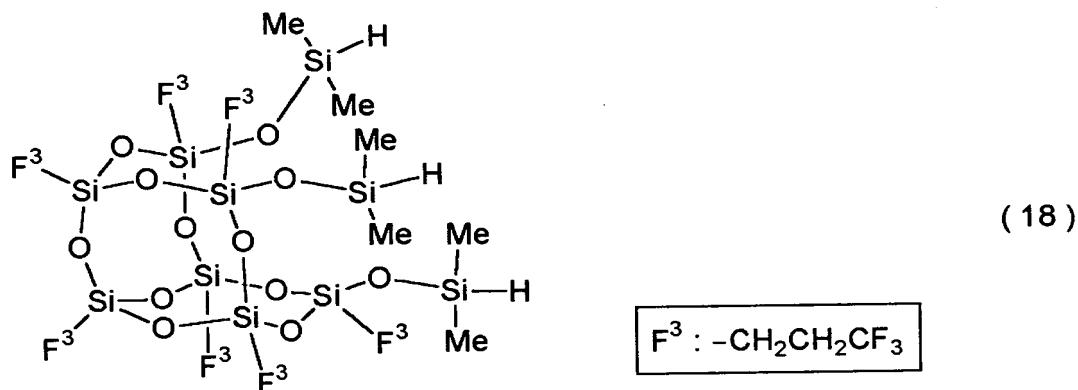
<ヒドロシリル基含有シルセスキオキサン誘導体の製造(4)>

滴下漏斗、温度計、攪拌機を備えた内容積300mlの反応容器に、実施例14と同様にして製造した化合物(1-2)(10g)、およびハイドロクロロフルオロカーボン系混合溶剤(80ml)を仕込み、乾燥窒素にてシールした。室温下で攪拌しながら、クロロジメチルシラン(12.5g)を約5分間で滴下した。滴下終了後、溶液温度が50℃になるように加熱し、50℃に到達してから5時間攪拌を継続した。溶液温度が30℃以下になるまで冷却した後、イオン交換水(60g)を約5分間で滴下した。滴下終了後、10分間攪拌した後、分液漏斗に移し有機層と水層を分離した。このようにして得られた有機層を、イオン交換水各60gで3回水洗した。この有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥し、ロータリーエバボレーターで減圧濃縮して、8.8gの白色粉末状の固形物を得

た。

【0118】

このようにして得られた白色粉末状の固体について、KBr錠剤法により赤外吸収スペクトル分析を行ったところ、 2140 cm^{-1} にSi-H伸縮に基づく吸収を確認した。また重クロロホルムを溶剤とし、テトラメチルシランを内部標準物質として $^{29}\text{Si-NMR}$ 分析を行ったところ、 -2.38 ppm にジメチルシリル基のシグナルを確認した。更にGPCによりポリスチレン換算平均分子量を測定したところ、数平均分子量が1430、重量平均分子量が1440であった。これらのデータは式(18)の構造を示唆している。



【0119】

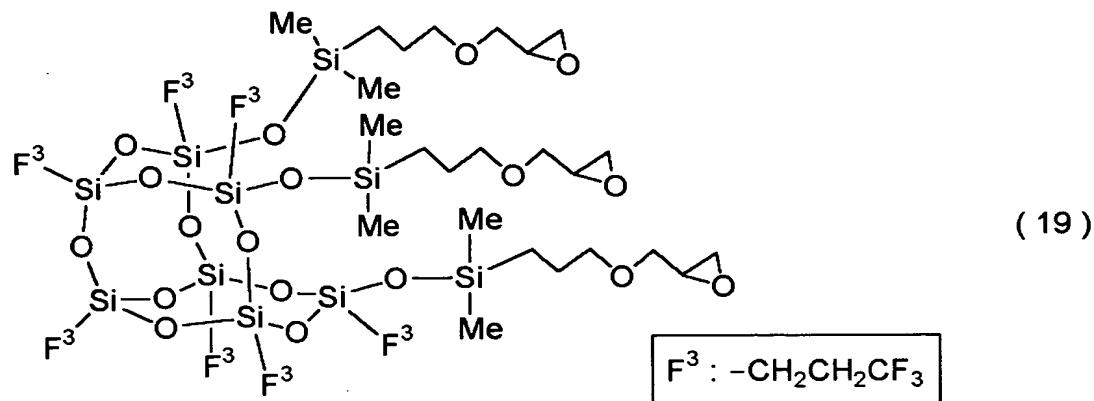
実施例15

<グリシジル基含有シルセスキオキサン誘導体の製造(2)>

温度計、滴下漏斗および還流冷却器を備えた内容積50mlの3つ口フラスコに、実施例14で得られた化合物(18)(1.0g)、アリルグリシジルエーテル(0.6g)、およびトルエン(3.6g)を仕込み、乾燥窒素にてシールした。マグネチックスターラーで攪拌しながら、溶液温度が67°Cになるまで加熱した後、マイクロシリンジでカールステッド触媒($9.0\mu\text{l}$)を添加した。更に2時間攪拌した後、サンプリングして赤外吸収スペクトル分析を行い、Si-H基に由来する 2134 cm^{-1} のピークが消失していることを確認して、反応の終点とした。得られた反応混合物を、ロータリーエバボレーターをもちいて減圧濃縮し、無色透明の粘性体1.0gを得た。

【0120】

このようにして得られた無色透明の粘性体について、重クロロホルムを溶剤とし、テトラメチルシランを内部標準として、 $^1\text{H-NMR}$ 分析を行った結果、Si-H基に由来するピークの消失、グリシジル基に相当するピークを確認した。更に $^{29}\text{Si-NMR}$ 分析を行って、12.37 ppmにジメチルグリシジルシリル基のシグナルを確認した。またGPCによりポリスチレン換算平均分子量を測定したところ、数平均分子量は1700、重量平均分子量は2050であった。以上のデータは、得られた無色透明の粘性体が式(19)で示されるグリシジル基含有シルセスキオキサン誘導体であることを示唆している。



【0121】

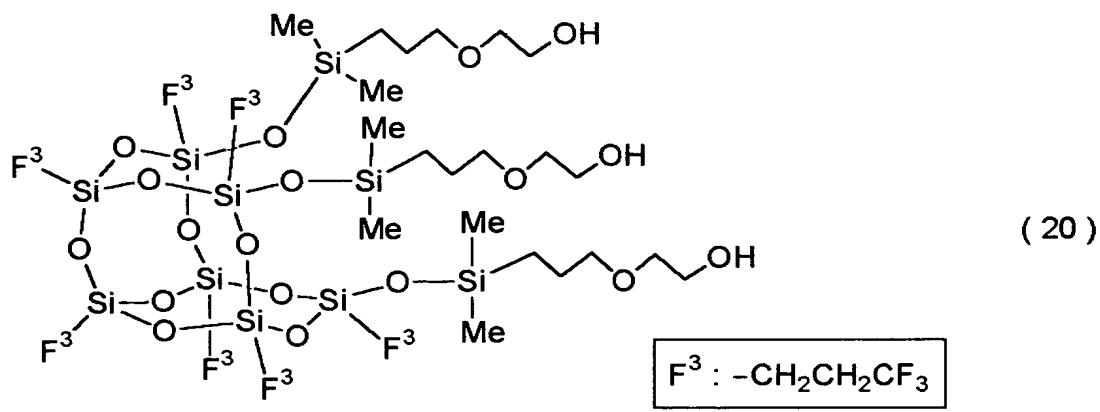
実施例16

<ヒドロキシル基含有シルセスキオキサン誘導体の製造(2)>

実施例15と同様の反応装置を用い、これに化合物(18)(2.5g)、エチレングリコールモノアリルエーテル(2.7g)、およびトルエン(3.0g)を仕込み、乾燥窒素でシールした。マグネチックスターラーで攪拌しながら、マイクロシリンジでカールステッド触媒($17\mu\text{l}$)を室温にて添加した。更に2時間攪拌した後、サンプリングして赤外吸収スペクトル分析を行い、Si-H基に由来する 2130cm^{-1} のピークが消失していることを確認して、反応の終点とした。実施例15と同様にして減圧濃縮し、茶褐色の粘性体2.6gを得た。

【0122】

この茶褐色の粘性体について液膜法により赤外吸収スペクトル分析した結果、 3450 cm^{-1} にヒドロキシル基のO-H伸縮振動による吸収を確認した。また重クロロホルムを溶剤とし、テトラメチルシリランを内部標準として $^1\text{H-NMR}$ 分析を行ない、2.7 ppmにOH基のシグナルを確認した。更にGPC分析を行ったところ、数平均分子量は1790、重量平均分子量は1910であった。以上のデータは、得られた茶褐色の粘性体が式(20)で示されるヒドロキシル基含有シリセスキオキサン誘導体であることを示唆している。



実施例 17

<化合物(1-3)の製造(1)>

還流冷却器、温度計、滴下漏斗を取り付けた内容積200mlの4つ口フラスコに、シクロペンチルトリメトキシシラン(19.0g)、THF(100ml)、水酸化ナトリウム(1.7g)およびイオン交換水(2.3g)を仕込み、マグネチックスターラーで攪拌しながら加熱した。67°Cで還流が開始してから10時間攪拌を続けて、反応を終了させた。その後、フラスコをオイルバスから引き上げ、室温で1晩静置して生成した固体を完全に析出させた。析出した固体を濾過、真空乾燥して粉末状固体4.2gを得た。

【0124】

<化合物(1-3)の構造確認>

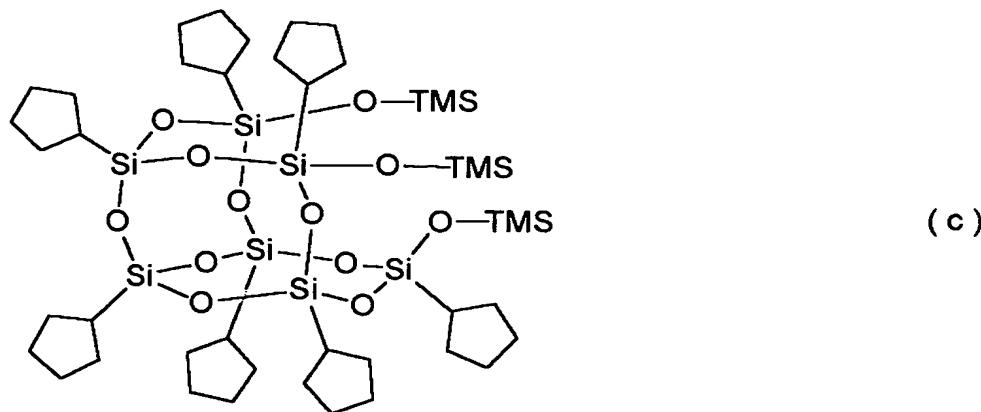
環流冷却器を取り付けた内容積100mlの4つ口フラスコに、上記の粉末状固体(1.0g)、THF(30ml)、トリエチルアミン(0.5g)および

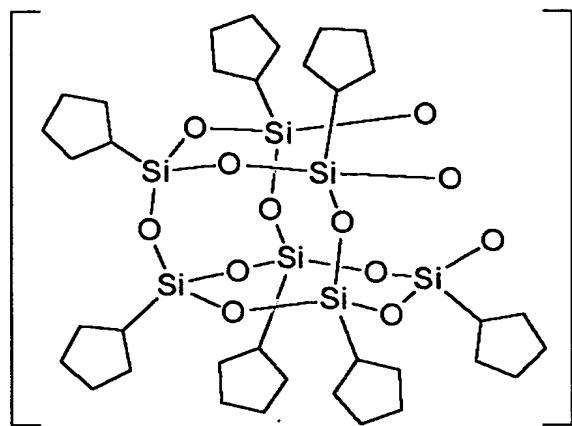
トリメチルクロロシラン（0.7 g）を仕込み、マグネットックスターラーで攪拌しながら室温で2時間攪拌した。反応終了後、実施例1の化合物（1-1）の構造確認における場合と同様に処理して、0.9 g の粉末状固体を得た。

【0125】

得られた粉末状固体を、 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{29}\text{Si-NMR}$ およびX線結晶構造解析により分析した。 $^1\text{H-NMR}$ から、シクロペンチル基とトリメチルシリル基が7:3の積分比で存在することが確認された。 $^{29}\text{Si-NMR}$ から、トリメチルシリル基に由来する8.43 ppm、シクロペンチル基を有しT構造に由来する-66.37 ppm、-67.97 ppm、-67.99 ppmの3種類のピークが確認された。-67.97 ppm、-67.99 ppmのピーク強度の和と、-66.37 ppmのピーク強度の比は6:1であった。これらの結果とX線結晶構造解析による結晶構造とから、分析の対象である粉末状固体は式(c)で示されるケイ素化合物であると確認された。従って、実施例1-7で得られた化合物は、式(1-3)で示される構造を有すると示唆された。

【0126】





· 3 Na (1-3)

【0127】

実施例18

<化合物(1-3)の製造(2)>

環流冷却器、温度計、滴下漏斗を取り付けた内容積100mlのセパラブル4つ口フラスコに、トルエン(10.0g)および純水(5.0g)を仕込んだ。次いで、マグネチックスターラーで攪拌しながらシクロペンチルトリメトキシラン(10.0g)とトルエン(10.0g)との混合液を30分かけて滴下し、更に室温で2時間攪拌した。この後、水酸化ナトリウムの5.0重量%水溶液(1.0ml)を加えて還流温度まで加熱し、更に2時間攪拌して反応終了とした。室温まで冷却した後純水で水洗し、加熱減圧留去して残留物(5.1g)を得た。得られた残留物は、GPCで分析したところ、ポリスチレン換算の重量平均分子量1190の固体であった。

【0128】

環流冷却器、温度計を取り付けた内容積200mlの4つ口フラスコに、前記の残留物(2.8g)、THF(50ml)および水酸化ナトリウム(0.4g)を仕込み、マグネチックスターラーで攪拌しながら67℃で加熱環流させた。還流が開始してから17時間攪拌を続けて反応を終了させた。その後、フラスコをオイルバスより引き上げ、室温で1晩静置した。析出した固体を濾過し、真空乾燥して粉末状固体0.3gを得た。この粉末状固体の構造解析を行った結果、この化合物が、実施例17で得られた化合物と同様に、式(1-3)で示される構造を有すると推定された。

【0129】

実施例19

<化合物(1-3)の製造(3)>

還流冷却器、温度計、滴下漏斗を取り付けた内容積100mlの4つ口フラスコに、シクロペンチルトリメトキシシラン(5.0g)、2-プロパノール(30ml)、水酸化ナトリウム(0.7g)およびイオン交換水(0.6g)を仕込み、マグネチックスターラーで攪拌しながら加熱した。77℃で還流が開始してから5時間攪拌を続けて、反応を終了させた。その後、エバポレータを使用して80℃の加熱下で溶媒を除去し、粉末状固体3.6gを得た。この粉末状固体の構造解析を行った結果、この化合物が、実施例17で得られた化合物と同様に、式(1-3)で示される構造を有すると推定された。

【0130】

実施例20

<化合物(1-4)の製造>

還流冷却器、温度計および滴下漏斗を取り付けた内容積200mlの4つ口フラスコに、イソブチルトリメトキシシラン(18.7g)、THF(100ml)、水酸化ナトリウム(1.8g)およびイオン交換水(2.4g)を仕込み、マグネチックスターラーで攪拌しながら加熱した。67℃で還流が開始してから10時間攪拌を続けて、反応を終了させた。定圧下で固体が析出するまで反応液を濃縮した後、得られた濃縮液を室温で1晩静置して、固体を完全に析出させた。これを濾過し、真空乾燥して粉末状固体5.1gを得た。

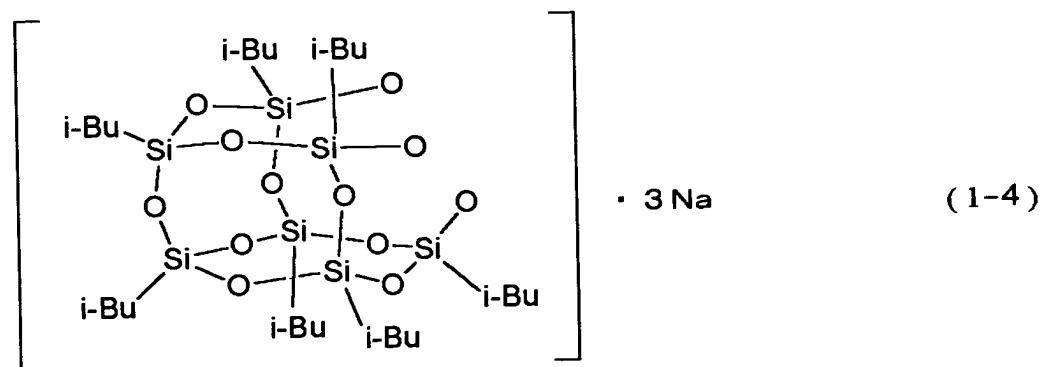
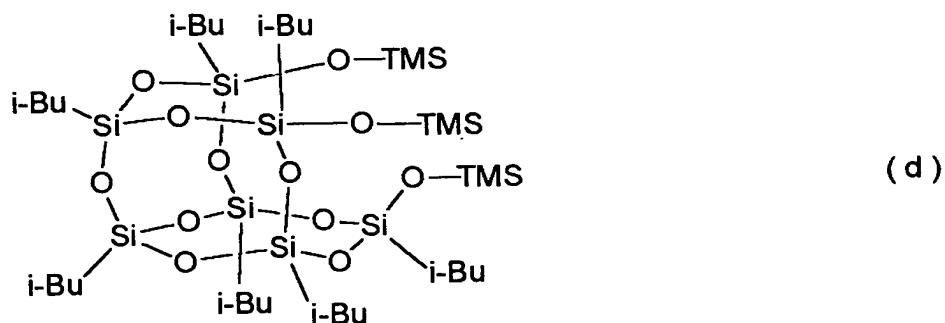
【0131】

<化合物(1-4)の構造確認>

環流冷却器を取り付けた内容積200mlの4つ口フラスコに、上記の粉末状固体(1.0g)、THF(20ml)、トリエチルアミン(0.5g)およびトリメチルクロロシラン(0.8g)を仕込み、マグネチックスターラーで攪拌しながら室温で2時間攪拌した。反応終了後、実施例1の化合物(1-1)の構造確認における場合と同様に処理して、0.9gの粉末状固体を得た。

【0132】

上記の粉末状固体について、 $^1\text{H-NMR}$ および $^{29}\text{Si-NMR}$ により構造解析を行った。 $^1\text{H-NMR}$ チャートから、イソブチル基とトリメチルシリル基が7:3の積分比で存在することが確認された。 $^{29}\text{Si-NMR}$ から、トリメチルシリル基に由来する8.72 ppm、イソブチル基を有しT構造に由来する-67.38 ppm、-68.01 ppm、-68.37 ppmのピークが1:3:3の比で3種類存在することが確認された。これらの結果から、分析の対象である粉末状固体は式(d)で示されるケイ素化合物であると確認された。従って、実施例20で得られた化合物は、式(1-4)で示される構造を有すると示唆された。



【0133】

実施例21

<化合物(1-5)の製造>

還流冷却器、温度計、滴下漏斗を取り付けた内容積50mlの4つ口フラスコに、トリデカフルオロ-1,1,2,2-テトラヒドロオクチルトリエトキシシ

ラン (4.9 g)、THF (15 ml)、水酸化ナトリウム (0.2 g) およびイオン交換水 (0.2 g) を仕込み、マグネチックスターラーで攪拌しながら加熱した。75°Cで還流が開始してから5時間攪拌を継続して反応を完結させた。その後、フラスコをオイルバスから引き上げ、室温で1晩静置した後、再度オイルバスにセットし固体が析出するまで定圧下で加熱濃縮した。析出した生成物は孔径 0.5 μm のメンブランフィルターを備えた加圧濾過器を用いて濾過した。次いで、得られた固形物をテトラヒドロフランで1回洗浄し、減圧乾燥機にて 80°C で 3 時間乾燥して、4.0 g の白色粉末状の固形物を得た。

【0134】

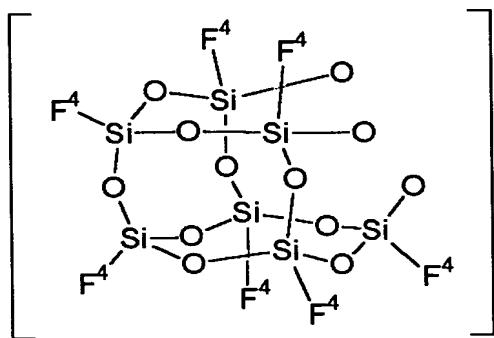
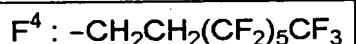
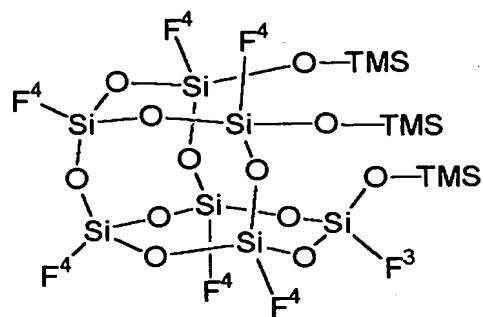
<化合物 (1-5) の構造確認>

内容積 50 ml の 3 つ口フラスコに、上記の粉末状固体 (2.6 g)、THF (10 g)、トリエチルアミン (1.0 g) およびトリメチルクロロシラン (3.3 g) を仕込み、マグネチックスターラーで攪拌しながら室温で 3 時間攪拌した。反応終了後、実施例 1 の化合物 (1-1) の構造確認における場合と同様に処理して、1.3 g の粉末状固体を得た。

【0135】

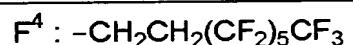
得られた粉末状固体を、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) により分析した。測定を行った結果、白色粉末状の固形物は単分散であり、その分子量はポリスチレン換算で重量平均分子量 3650 (未補正) で、純度 100 % であることが確認された。この結果と実施例 1、13、17 および 20 の結果とから総合的に判断して、分析の対象である粉末状固体は式 (e) で示されるケイ素化合物であると推定された。従って、実施例 21 で得られた化合物は、式 (1-5) で示される構造を有すると示唆された。

【0136】



· 3Na

(1-5)



【0137】

化合物（1-3）、化合物（1-4）または化合物（1-5）を用いることにより、実施例2～4または14と同様にして、それぞれの化合物をSi-H基を有する化合物に誘導することができる。そして、これらのSi-H基を有する化合物から官能基を有するシルセスキオキサン誘導体を容易に製造できることは、実施例5～12、15または16から明らかである。

【0138】

【発明の効果】

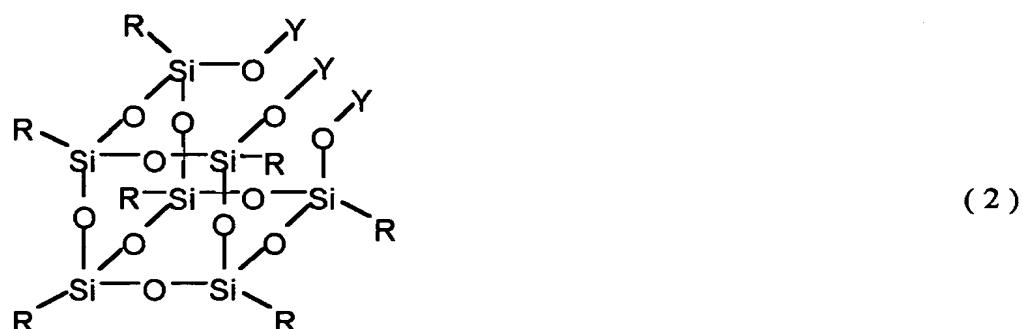
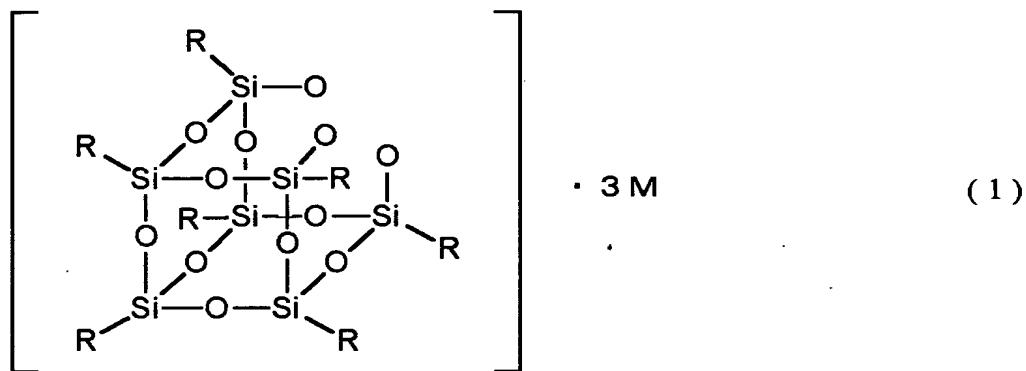
本発明により、式（2）で示されるシルセスキオキサン誘導体を短時間かつ高収率に製造する方法が提供される。本発明の官能基を有するシルセスキオキサン誘導体は、汎用重合体のための反応性改質剤として極めて有用である。

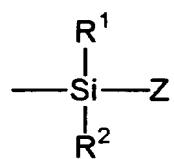
【書類名】要約書

【要約】

【課題】従来のシルセスキオキサン誘導体には、官能基が限られている、化学構造の制御が容易でない、高価であるなどの問題点がある。本発明は、改質対象との反応性または親和性に優れた官能基を有し、その構造が制御されているシルセスキオキサン誘導体を簡便な方法で高収率に製造する方法、およびこの方法によって得られるシルセスキオキサン誘導体を提供することを目的とする。

【解決手段】式(1)の化合物を用いることを特徴とする式(2)のシルセスキオキサン誘導体の製造方法。式(1)及び式(2)において、Rは水素、アルキル、アリール及びアリールアルキルから選択される基であり、Mは1価のアルカリ金属原子であり、Yは式(3)で示される基及び水素から選択される基であり、Yの少なくとも一つは式(3)で示される基である。式(3)中のR¹及びR²はRと同様に定義される基であり、乙は官能基又は官能基を有する基である。





(3)

【選択図】なし。

出願人履歴情報

識別番号 [000002071]

1. 変更年月日 1990年 8月23日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府大阪市北区中之島3丁目6番32号

氏 名 チッソ株式会社